Zur Bildung der π-Allyl-Palladium(II)-Komplexe aus Olefinen und ihrer Oxidation mit Palladium(II)

Michael McNiff

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0049

Zur Bildung der π-Allyl-Palladium (II)-Komplexe aus Olefinen und ihrer Oxidation mit Palladium (II)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Michael McNiff
aus
Des Moines

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1972

Satz u. Druck: Steinbauer & Rau, 8 München 40

Meiner Frau

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Oktober 1969 bis September 1972 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel

schulde ich aufrichtigen Dank für die bereitwillige Förderung und freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Gompper

möchte ich für die kritische Durchsicht der Arbeit danken.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung 1

A. π-Olefin-Komplexe 1

1. Nucleophiler Angriff 2

2. Durchreaktion 1. Art 3

a. Mit Palladiumchlorid 3

b. Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid 4

3. Weitere Reaktionen von π-Olefin-Komplexen 5

B. π-Allyl-Komplexe 6

1. Darstellung 6

2. Eigenschaften 7

3. π-Allyl-Komplexbildung aus verzweigten Olefinen 8

a. 2-Methylbuten-(1) und 2-Methylbuten-(2) 9

b. 2-Methylpenten-(1) und 2-Methylpenten-(2) 12

c. 2-Methylhexen-(2) 12

4. Aufgabe unserer Untersuchungen 13

2. π-Allyl-Komplexe aus den Methylbutenen 13

A. Aus 2-Methylbuten-(1) 14

B. Aus 2-Methylbuten-(2) 17

C. Aus 3-Methylbuten-(1) 19

D. Aus 2.3-Dimethylbuten-(1) 22

E. Aus 3.3-Dimethylbuten-(1) 23

3. π-Allyl-Komplexe aus den Methylpentenen 23

A. Aus 2-Methylpenten-(1) 23

B. Aus 2-Methylpenten-(2) 25

C. Aus 4-Methylpenten-(2) 26

D. Aus 4-Methylpenten-(1) 26

E. Aus cis-2-Buten und trans-2-Buten 27

F. Aus cis-2-Penten und trans-2-Penten 28

4. π-Allyl-Komplexe aus den Methylhexenen 30

A. Aus 2-Methylhexen-(1) 30

Seite

B. Aus 2-Methylhexen-(2) 31
C. Aus 5-Methylhexen-(1) 31
5. Beobachtungen bei obengenannten π-Allyl-Komplexbildung 33
6. π-Allyl-palladiumacetat-Komplexe 36
7. Allyloxidation 37
A. π-Allyl-Komplexe aus 2-Methylbuten-(1) und 2-Methylbuten-(2) 39
B. π-Allyl-Komplexe aus 2-MP-1 und 2-MP-2 41
C. π-Allyl-Komplexe aus 2-MH-1 und 2-MH-2 43
8. Durchreaktion 2. Art 44
A. Durchreaktion 2. Art von 2-MB-1, 2-MB-2 und 3-MB-1 44
B. Durchreaktion 2. Art von 2-MP-1 und 2-MP-2 46
9. Zusammenfassung 48

EXPERIMENTELLER TEIL

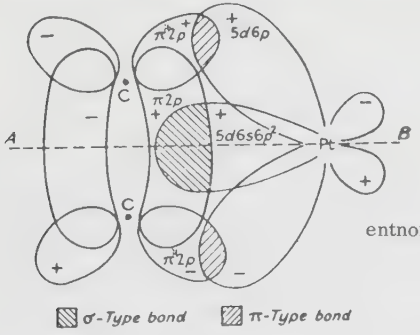
A. Allgemeine Vorschriften 49
B. Darstellung der π-Allyl-Komplexe 51
C. Darstellung der Palladiumacetat-π-Allyl-Komplexe 69
D. π-Allyl-Komplexoxidation 72
E. π-Allyl-Komplexoxidation von $Pd(DAc)_2$-Komplexen 78
F. Durchreaktion 2. Art 79
G. NMR-Spektren 85
H. Literaturverzeichnis 101

THEORETISCHER TEIL

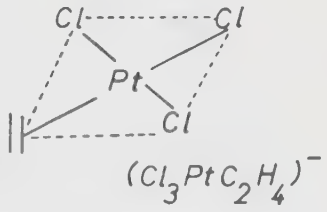
1. Einleitung und Problemstellung

A. π-Olefin-Komplexe

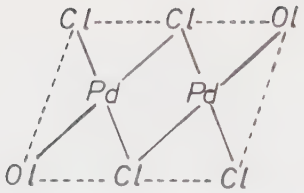
Der erste isolierte und später identifizierte Metall-Olefin-Komplex $K(PtCl_3 \cdot C_2H_4) \cdot H_2O$, in welchem pro Atom Platin ein Molekül Äthylen gebunden ist, wurde im Jahre 1827 von dem dänischen Chemiker W.C. Zeise [1] erhalten. Wie viele andere Übergangsmetallhalogenide bildet auch Palladiumchlorid mit Olefinen Metall-π-Komplexe. M.J.S. Dewar [2] entwickelte im Jahre 1951 auf der Basis der MO-Theorie ein anschauliches Bild der Bindungsverhältnisse bei den Metall-Olefin-Komplexen. Er teilte die Metall-Olefin-Bindung in einen σ- und einen π-Anteil auf, wobei der σ-Anteil durch die Überlappung von bindenden π-Orbitalen des Olefins mit freien σ-Orbitalen des Metalls und der π-Anteil, der die sogenannte "back donation" darstellt, durch Überlappung besetzter d-Orbitale des Metalls mit dem π^*-Orbital des Olefins gebildet wird.



entnommen aus [2]



Dieses Dewar-Modell eines "Donor-Acceptor-Komplexes" wurde von J. Chatt und L.A. Duncanson [3] für Pt-Olefin-Komplexe weiter entwickelt und von M.A. Bennett [4] im Jahre 1962 ergänzt. Es kann auch für π-Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe Verwendung finden [5], da das Palladium in der äußeren Schale die gleiche Elektronenbesetzung wie das Platin aufweist. So entsteht bei den Olefin-Palladiumchlorid-Komplexen der σ-Anteil durch Überlappung eines unbesetzten $4d5s5p^2$-Hybridorbitals des Palladiums mit den π-Elektronen des Olefins, der π-Anteil aus einem besetzten 4d5p-Orbital des Palladiums und unbesetzten antibindenden Zuständen des Olefins. Diese Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe mit der Koordinationszahl 4 des Zentralatoms haben dimere Struktur.

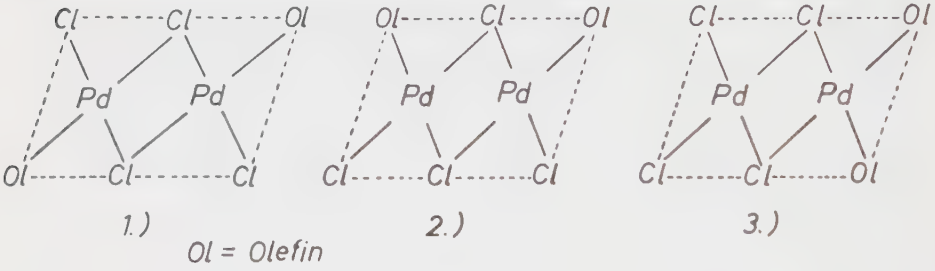


$(C_2H_{2n} \cdot PdCl_2)_2$

Allgemeine Formel der π-Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe

Ol = Olefin

Unter anderen haben F. Conti und Mitarbeiter [6] darauf hingewiesen, daß bei geeigneter Substitution theoretisch 3 Isomere möglich sind;



experimentell ist diese Vermutung noch nicht bewiesen worden.

A. 1. Nucleophiler Angriff

Ein im π-Olefin-Komplex gebundenes Olefin ist elektronenärmer als ein freies Olefin und kann von nucleophilen Agentien angegriffen werden. F.C. Phillips [7] fand bereits im Jahre 1894, daß die Oxydation von Äthylen in Anwesenheit von Palladiumchlorid und Wasser Acetaldehyd liefert.

Gleichung 1

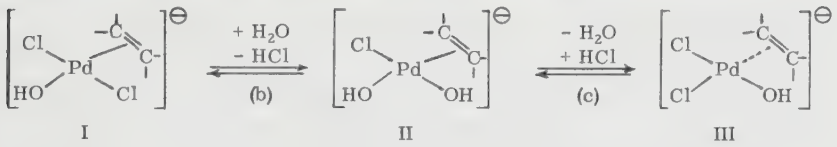
$$C_2H_4 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow C_2H_4O + 2\,HCl + Pd^0$$

Die Wiederentdeckung dieser Reaktion durch J. Smidt und Mitarbeiter [8] gab im Jahre 1959 den Impuls, diese Palladium-Forschung intensiv aufzunehmen. Smidt lieferte neue Erkenntnisse über die inzwischen weltberühmte "Wacker-Reaktion" (70% der Weltproduktion an Acetaldehyd werden heute über Palladium-Olefin-Komplexe hergestellt).

Nach heutiger Anschauung erfolgt die Oxidation des Äthylens durch Übertragung einer Hydroxylgruppe mit Hilfe des Palladiums [9]. Hier wird ein cis-Monohydroxo-Olefin-Metall-Komplex als Zwischenstufe vorgeschlagen. Diese Art von Reaktionen einer

Metallkoordinations-Verbindung wird als "cis-Liganden-Einschiebung" (cis-ligand insertion reaction) bezeichnet und kann mechanistisch für die Bildung von Vinylacetaten und Vinyläthern, die Oxoreaktion sowie die Oligomerisierungsreaktionen angewendet werden. Für Äthylen stellten J. Smidt und Mitarbeiter [9] folgende Reaktionsfolge auf:

$$PdCl_4^{2\ominus} + C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons trans\text{-}PdCl_2(C_2H_4)OH^{\ominus} + 2\,Cl^{\ominus} + H^{\oplus} \qquad (a)$$



I II III

$$cis\text{-}\,[PdCl_2(C_2H_4)OH]^{\ominus} \rightleftharpoons \sigma\text{-}\,[(HO\text{-}CH_2CH_2)PdCl_2]^{\ominus} \qquad (d)$$

$$\sigma\text{-}\,[(HO\text{-}CH_2CH_2)PdCl_2]^{\ominus} \rightleftharpoons \pi\text{-}\,[(HO\text{-}CH{=}CH_2)PdCl_2]^{\ominus} \qquad (e)$$

$$\pi\text{-}\,[(HO\text{-}CH{=}CH_2)PdCl_2]^{\ominus} \rightleftharpoons \sigma\text{-}\,[(CH_3\text{-}CH\text{-}OH)PdCl_2]^{\ominus} \qquad (f)$$

$$\sigma\text{-}\,[(CH_3\text{-}CH\text{-}OH)PdCl_2]^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons CH_3\text{-}CH(OH_2^{\oplus})\text{-}OH + [PdCl_2] \qquad (g)$$

$$CH_3CHO + H_3O^{\oplus} \quad Pd^0 + 2\,Cl^{\ominus} \qquad (h)$$

Dabei kann die Hydrolyse intramolekular nur aus dem Dihydroxokomplex II oder dem cis-Hydroxokomplex III erfolgen, nicht aber aus dem trans-Hydroxokomplex I. Die Elektronen der Doppelbindung werden durch das eintretende OH-Ion in Richtung auf das andere C-Atom der Doppelbindung verschoben. Die Zwischenstufen der weiteren Reaktion (Hydridabspaltung vom C-Atom mit Hydroxoligand, Übertragung des Hydrids unter Mitwirkung des Pd-Ions und anschließend Hydrierung des anderen C-Atoms) werden durch die Gleichungen d-f wiedergegeben.

A. 2.a. Durchreaktion 1. Art mit Palladiumchlorid

Wir bezeichnen die direkte Oxidation des Olefins mit Palladiumchlorid in Anwesenheit von Wasser zu gesättigten Carbonylverbindungen, ohne Isolierung des intermediär entstandenen π-Olefin-Komplexes, als Durchreaktion 1. Art. Die vereinfachten Bruttogleichungen lauten:

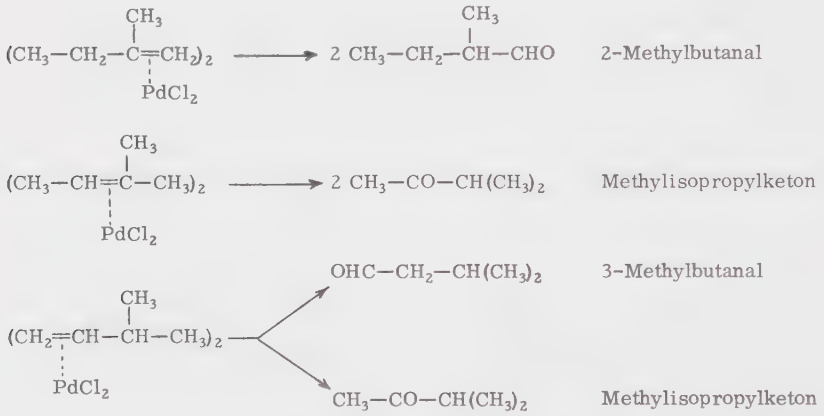
Gleichung 2

$$2\ C_nH_{2n} + 2\ PdCl_2 \longrightarrow (C_nH_{2n} \cdot PdCl_2)_2$$

$$(C_nH_{2n} \cdot PdCl_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ C_nH_{2n}O + 2\ Pd^0 + 4\ HCl$$

$$C_nH_{2n} + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_{2n}O + Pd^0 + 2\ HCl$$

Formal können beide C-Atome der Äthylenbindung oxidativ angegriffen werden. Man stellte jedoch schon sehr frühzeitig fest, daß Δ^1-Olefine ganz überwiegend an C-2 angegriffen werden und infolgedessen Methylketone liefern. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei in 2-Stellung alkylierten Olefinen. Z.B. lassen sich aus den isomeren 2-Methylbutenen die folgenden Reaktionsprodukte erwarten:



Wie man sieht, können aus verzweigten Δ^1-Olefinen nur gesättigte Aldehyde entstehen, aus Δ^2-Olefinen gesättigte Ketone und aus Δ^3-Olefinen gesättigte Aldehyde und Ketone. H. Christ [10] hat bei seinen Untersuchungen gefunden, daß diese Carbonylverbindungen tatsächlich in kleinster Menge als Nebenprodukt der Durchreaktion 2. Art (siehe Seite 44) auftreten.

A. 2.b. Durchreaktion 1. Art mit Palladiumacetat und Natriumchlorid

Setzt man statt einer Lösung von $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure Palladiumacetat und Natriumchlorid in 50proz. Essigsäure mit den Olefinen um, d.h. die $PdCl_2$-Menge wird durch die äquivalente Menge an Palladiumacetat und Natriumchlorid ersetzt, dann wer-

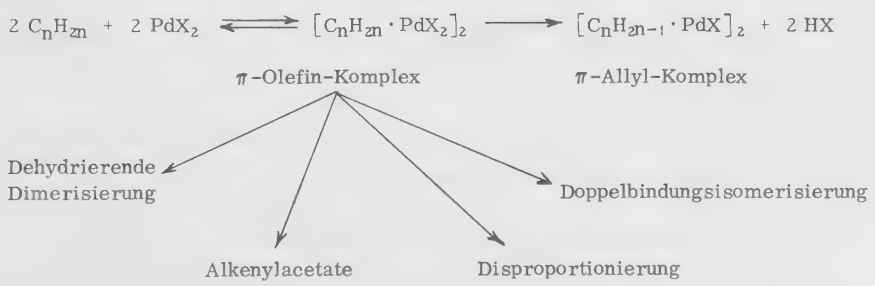
den bei der Durchreaktion 2. Art keine solchen gesättigten Carbonylverbindungen als Nebenprodukte nachgewiesen. Dieses Phänomen kann darauf beruhen, daß H. Christ seine $PdCl_2$-Lösung schon lange vor der eigentlichen Reaktion vorbereitet hatte und daß neben $PdCl_2$ auch bereits Komplexverbindungen, die Hydroxoliganden enthielten, vorlagen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer Durchreaktion 1. Art erhöht. Auch die Herstellungsweise des Palladiumchlorids kann vielleicht die unterschiedlichen Reaktionsprodukte hervorrufen. Eine andere Erklärung lautet: Werden $Pd(OAc)_2$ und NaCl eingesetzt, müßte zunächst einer oder zwei der Acetatreste gegen Chlorid- oder Hydroxo-Liganden ausgetauscht werden, was entweder vor der π-Olefin-Komplexbildung oder danach stattfinden kann. π-Olefin-Palladiumacetat-Komplexe sind als Zwischenstufen bei Dimerisierungsreaktionen [11] und bei der Entstehung von Alkenylacetaten [12] wahrscheinlich gemacht worden.

Solche Reaktionen treten tatsächlich als Nebenreaktionen auf, wenn Palladiumacetat und Natriumchlorid eingesetzt werden.

A. 3. Weitere wichtige Reaktionen von π-Olefin-Komplexen in 50proz. Essigsäure

π-Olefin-Pd(II)-Komplexe sind als Zwischenprodukte einer weiteren Zahl von Umsetzungen erkannt worden (Schema I). Die dehydrierende Dimerisierung läuft unter unseren Reaktionsbedingungen (50proz. Essigsäure) ab, wenn die Bildung von π-Allyl-Komplexen erschwert oder unmöglich ist. R. Hüttel und M. Bechter [13] haben als erste diesen Reaktionstyp beobachtet; aus 1.1-Diphenyläthylen haben sie in 21% Ausbeute 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien erhalten.

Schema 1



Vinylacetate sowie Allylacetate werden normalerweise in Eisessig mit Palladiumacetat hergestellt [12]. Unter unseren Reaktionsbedingungen treten sie zwar in Spuren auf, wurden

aber bei unserer Arbeitsweise nicht isoliert. Disproportionierungen, katalysiert durch Pd(II)-Verbindungen, sind mehrmals in der Literatur beschrieben worden [14]. Die schon lange bekannte Doppelbindungsisomerisierung durch Pd(II) hat vielfaches Interesse gefunden [15-18].

Weit wichtiger für uns als die vorgeschlagenen Mechanismen ist, welche Faktoren die Doppelbindungsisomerisierung beeinflussen. In folgenden Tatsachen sind sich die Autoren einig:

1.) Im allgemeinen isomerisieren endständige Olefine leichter und schneller als innenständige.
2.) Die Assoziation zwischen Pd(II)-Verbindung und Olefin muß schwach sein, um die Isomerisierung rasch verlaufen zu lassen.
3.) Cokatalysatoren sind normalerweise notwendig, um eine schnelle Isomerisierung zu bekommen. Die Isomerisierung wird z.B. durch Protonen beschleunigt, durch hohe Cl^--Konzentration verlangsamt bzw. zum Stehen gebracht.
4.) Pd^0 wird nicht als Katalysator angesehen.
5.) Der Katalysator kann durch Bildung von π-Allyl-Komplexen desaktiviert werden.
6.) Alkene, die an einem der ungesättigten C-Atome verzweigt sind, desaktivieren den Katalysator schneller als unverzweigte Olefine.
7.) Bei höherer Temperatur verläuft die Isomerisierung von Δ^1-Olefinen relativ schnell, wobei hauptsächlich Δ^2-Olefine entstehen.

Alle in Schema I aufgeführten Reaktionen können als Nebenreaktionen auftreten und müssen deshalb immer in Betracht gezogen werden. Als Hauptreaktion der π-Olefin-Komplexe wollen wir die Bildung der π-Allyl-Komplexe betrachten.

B. π-Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe

1. Darstellung

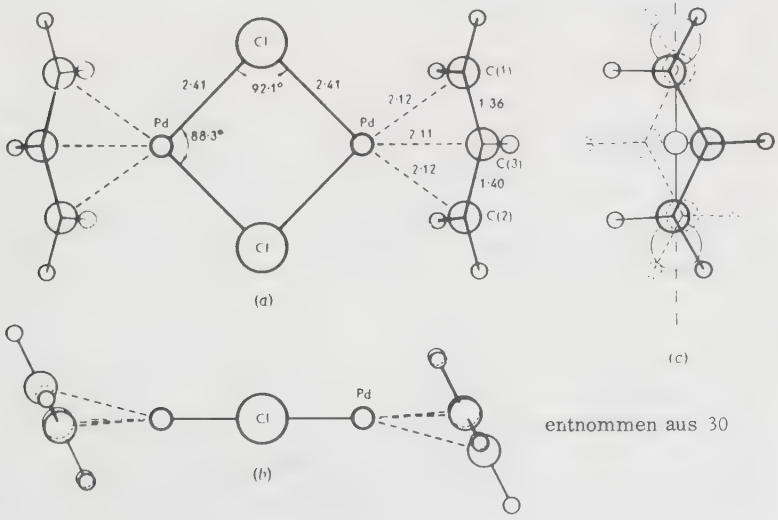
Eine der wichtigsten Reaktionen der π-Olefin-Komplexe ist ihr Übergang in π-Allyl-Komplexe, wobei gleichzeitig Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Der erste Komplex dieser Art überhaupt wurde im Jahre 1952 von W.W. Prichard [19] dargestellt, Zusammensetzung und Struktur wurden aber nicht richtig gedeutet. Die ersten π-Allyl-Komplexe des Pd(II) wurden durch Umsetzung von Palladiumchlorid mit Allylalkohol [20] bzw. Allylchlorid [21] erhalten. Da bei Verwendung dieser Ausgangsstoffe

ein Teil der Allylverbindung als Reduktionsmittel verbraucht wird, setzten W.T. Dent, R. Long und A.J. Wilkinson [22] Allylchloride mit Natriumtetrachloropalladat in Methanol unter Einleiten von CO um, wobei in einigen Fällen bessere Ausbeuten erzielt wurden. M. Sakabibara und Mitarbeiter [23] wendeten $SnCl_2$ und Allylchloride in Methanol an. Die bequemste Methode diese Komplexe herzustellen ist heute die Umsetzung von Olefinen mit Palladiumchlorid [13,24]. Eine Reihe von Modifikationen dieser Methode wurden beschrieben: A.D. Ketley und J. Braatz [25] setzen Olefine mit $PdCl_2(CH_3CN)_2$ in $CHCl_3$ bei 25° unter Na_2CO_3-Zusatz um. R.G. Schultz [26] läßt Olefine mit Palladiumchlorid unter Zusatz von Metallacetaten und Kupfer(II)-chlorid reagieren. H.C. Volger [27] verwendet ebenfalls die von R. Hüttel stammende Methode, indem er die 50proz. Essigsäure durch Eisessig ersetzt. C. König [28] stellte seine Komplexe in wasserhaltigem Dioxan her. Er zeigte, daß in absolut wasserfreien Medien π-Allyl-Komplexbildung nicht oder nur minimal abläuft, was auch von uns bestätigt werden konnte. Über den Verlauf dieser Reaktionen, die in den meisten Fällen mit Sicherheit über die π-Olefin-Komplexe führt, wird noch ausführlich gesprochen werden.

2. Eigenschaften der π-Allyl-Komplexe

π-Allyl-Komplexe lassen sich leichter handhaben als π-Olefin-Komplexe. Sie sind dimer aufgebaut und Röntgenstrukturuntersuchungen [29,30] ergeben folgendes Bild:



entnommen aus 30

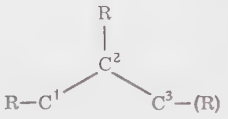
Werden Substituenten an den Allylkohlenstoffatomen eingeführt, treten Änderungen der Pd-C-Abstände auf, die selbstverständlich von der Größe des Substituenten abhängen. Da die Allyl-Ebene nicht genau senkrecht zur Pd-Cl-Ebene ist, sollte mit zunehmender Substitution die Beobachtbarkeit von Konformeren wahrscheinlicher werden.

3. π-Allyl-Komplexe aus verzweigten Olefinen

Aus an der Doppelbindung verzweigten Olefinen können formal drei verschiedene Typen von π-Allyl-Komplexen entstehen, die sich durch die Verteilung der Substituenten an den Allylkohlenstoffatomen unterscheiden und mit Typ A, B und C bezeichnet werden sollen.

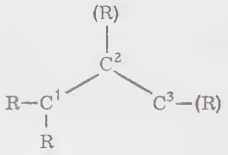
Komplextyp A enthält mindestens zwei Alkylgruppen, nämlich an C-1 und an C-2. Ob ein drittes Alkyl am anderen Ende der Allylgruppe, also an C-3, sich befindet, ist für die Einteilung unerheblich.

Komplextyp A



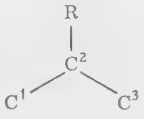
Typ B besitzt zwei Alkylgruppen am gleichen endständigen Allyl-C. Ob weitere Substituenten vorhanden sind, ist für die Einteilung unerheblich.

Komplextyp B



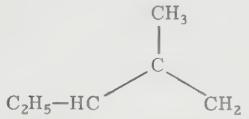
Typ C enthält eine Alkylgruppe an C-2; die endständigen Allyl-C sind nicht substituiert.

Komplextyp C



Diese 3 Komplextypen lassen sich durch ihre NMR-Spektren, und zwar vor allem durch die Signale der Allyl-H-Atome, einwandfrei erkennen und auch nebeneinander identifizieren.

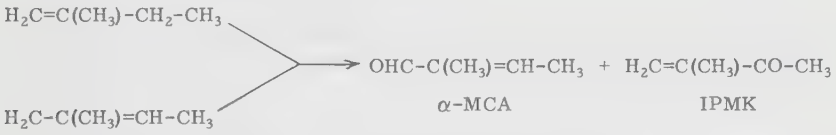
Wir werden im folgenden bei Bedarf immer den Komplextyp nennen und zur näheren Charakterisierung in einer Klammer die an der Allylgruppe befindlichen Substituenten aufführen, z.B.:



Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

3. a. 2-Methylbuten-(1) (2-MB-1) und 2-Methylbuten-(2) (2-MB-2)

In seiner Dissertation "Über das reaktive Verhalten von π-Allyl-Komplexen aus verzweigten Olefinen" hat H. Christ [10] eine Reaktion von an der Doppelbindung verzweigten Alkenen mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure beschrieben, die zu α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen führt und die er "Allyloxidation" genannt hat. Im Falle von 2-Methylbuten-(1) oder 2-Methylbuten-(2) hat er α-Methylcrotonaldehyd (α-MCA) und Isopropenylmethylketon (IPMK) erhalten.

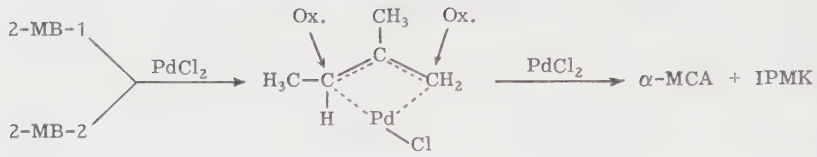


Zur Erklärung stellten R. Hüttel und H. Christ [31] die Hypothese auf, daß diese Allyloxidation über die aus den verzweigten Olefinen unter den Reaktionsbedingungen entstehenden π-Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe verlaufe und begründeten dies mit folgenden experimentellen Befunden:

1.) Die Oxidation des Olefins mit Palladiumchlorid ohne Isolierung einer Zwischenstufe (Durchreaktion 2. Art) liefert - wenn auch in schlechter Ausbeute - die gleichen Produkte wie die Oxidation des zuvor isolierten π-Allyl-Komplexes mit Palladiumchlorid.

2.) Die isolierten π-Allyl-Komplexe kann man auch (in guten Ausbeuten) mit anderen Oxidationsmitteln als Palladiumchlorid im Sinne der Allyloxidation zur Reaktion bringen.

Da nach damaligem Wissen [32] 2-MB-1 und 2-MB-2 nur einen, und zwar den gleichen Allyl-Komplex bilden, handelt es sich bei der Allyloxidation um einen Angriff des Oxidationsmittels jeweils auf eines der beiden Enden des Allylsystems im Komplex:



Komplex A (1.2-Dimethyl)

H. Christ [31,32] hat nun eine überraschende Abweichung von diesen Ergebnissen aufgefunden: Wenn die Reaktion - und zwar gleichgültig ob als "Durchreaktion" oder als Oxidation von Komplex A mit $PdCl_2$ - nicht in 50proz. Essigsäure, sondern in natriumacetathaltiger, also gepufferter, wäßriger Essigsäure bei pH 3 durchgeführt wurde, erhielt er in allen Fällen β-Methylcrotonaldehyd (β-MCA) als alleiniges Reaktionsprodukt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle 1

Umsetzung der 2-Methylbutene bzw. von Komplex A (1.2-Dimethyl) mit Palladiumchlorid in a) ungepufferter und b) gepufferter 50proz. Essigsäure bei 90° (nach H. Christ [31,32])

	Olefin	Komplex	Ausbeute 1	Ausbeute 2	Produkt
a)	2-MB-1		6%	18%	α-MCA
	2-MB-2		5.5%	19%	α-MCA
		A (1.2-Dimethyl)	46%	60%	α-MCA + IPMK
b)	2-MB-1		8.5%	8.5%	β-MCA
	2-MB-2		9.5%	9.5%	β-MCA
		A (1.2-Dimethyl)	37%	37%	β-MCA

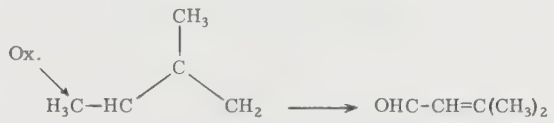
Ausbeute 1: Die Ausbeuten sind auf eingesetztes $PdCl_2$ bezogen

Ausbeute 2: Diese Ausbeuten sind auf ausgeschiedenes Palladium bezogen. Angesichts der Tatsache, daß sie nicht auf eingesetztes Pd(II) bezogen sind, kann ihnen nur begrenzte Bedeutung zugemessen werden

Eine der Aufgaben dieser Arbeit war es, zur Aufklärung der mechanistischen Wege dieser beiden Reaktionen beizutragen. Dabei konnte die Annahme H. Christs, daß ein Allyl-Komplex des Palladiums Zwischenstufe der Reaktion sei, beibehalten werden, da diese Ansicht wohlbegründet ist und seit 1967 durch die Beschreibung weiterer Reaktionen, in denen Allyl-Palladium-Verbindungen nucleophil an den Enden des Allylsystems angegriffen werden, gestützt werden kann [28,33-35].

Zur Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse der gepufferten und ungepufferten Allyloxidation stehen vier Möglichkeiten offen:

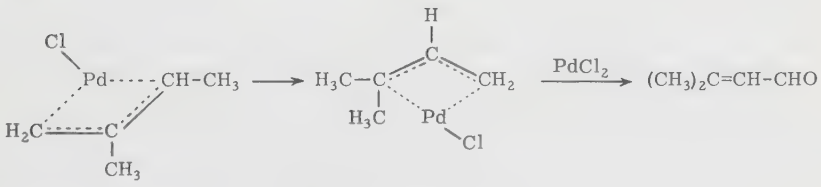
1.) Der Allylkomplex A (1.2-Dimethyl) wird in gepufferter Lösung durch Palladiumchlorid nicht an den Enden des Allylsystems, sondern am α-ständigen C-Atom oxidiert [10]:



Komplex A (1.2-Dimethyl) β-MCA

2.) In acetathaltigem Milieu bildet sich ein Allyl-Palladiumacetat-Komplex, der vielleicht ein anderes reaktives Verhalten besitzt als die bekannten Palladiumchlorid-Komplexe.

3.) Komplex A (1.2-Dimethyl) lagert sich bei pH 3 oder in Gegenwart von Natriumacetat in einen anderen Allylkomplex um, der β-MCA durch oxidativen Angriff am Allylende liefert. Der Komplex, der nach der Umlagerung entsteht, müßte die Struktur B besitzen.



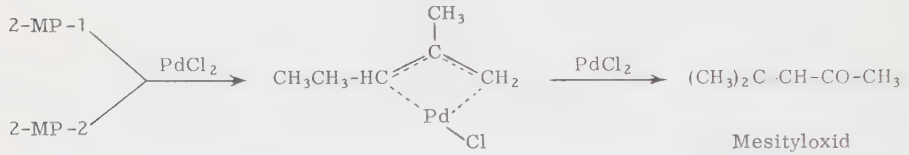
Komplex A (1.2-Dimethyl) Komplex B (1.1-Dimethyl) β-MCA

4.) 2-Methylbuten-(1) und 2-Methylbuten-(2) können - was H. Christ entgangen sein müßte - mit Palladiumchlorid noch weitere Allylkomplexe anderer Struktur bilden - vielleicht bevorzugt bei pH 3 oder in Gegenwart von Natriumacetat - z.B. die unter 3) genannte Verbindung B.

Im Verlauf unserer Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Möglichkeiten 1-3 ausgeschlossen werden können.

3. b. 2-Methylpenten-(1) (2-MP-1) und 2-Methylpenten-(2) (2-MP-2)

Untersuchungen von H. Christ mit 2-Methylpenten-(1) und 2-Methylpenten-(2) ergaben, daß aus beiden isomeren Olefinen der gleiche π-Allyl-Komplex entsteht:



Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

Tabelle 2

a) Ungepufferte und b) gepufferte Durchführung der Allyl-Oxidation bzw. der Durchreaktion mit $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure bei 90^0 an 2-MP-1, 2-MP-2 und Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

Olefin	Komplex	Ausbeute 1	Ausbeute 2	Produkt
a) 2-MP-1		14.4%	20%	Mesityloxid
2-MP-2		15.3%	19%	Mesityloxid
	A (1-Äthyl-2-methyl)	26%	26%	2-Methylpenten-(2)-al
				2-Methylpenten-(1)-on-(3)
b) 2-MP-1		8.5%	7.8%	Mesityloxid
2-MP-2		8.7%	7.6%	Mesityloxid
	A (1-Äthyl-2-methyl)	19.4%	28%	Mesityloxid

Ausbeute 1: Die Ausbeuten sind auf eingesetztes $PdCl_2$ bezogen

Ausbeute 2: Diese Ausbeuten sind auf ausgeschidenes Palladium bezogen. Angesichts der Tatsache, daß sie nicht auf eingesetztes Pd(II) bezogen sind, kann ihnen nur begrenzte Bedeutung zugemessen werden.

3. c. 2-Methylhexen-(2) (2-MH-2)

In der Methylhexen-Reihe hat H. Christ aus 2-Methylhexen-(2) nur den Allyl-Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl) isoliert. Die Produkte der Durchreaktion 2. Art stellten Gemische dar, die bis dahin nicht identifizierbar waren. Auf Trennung und Nachweis wurde verzichtet.

B. 4. Aufgabe unserer Untersuchungen

Die angeführten Reaktionen zeigen:

1) Die Durchreaktion 2. Art verläuft nicht einheitlich.
2) Der Mechanismus der π-Allyl-Komplexbildung muß untersucht werden um die Voraussetzung zum Verständnis der Allyloxidation zu schaffen.

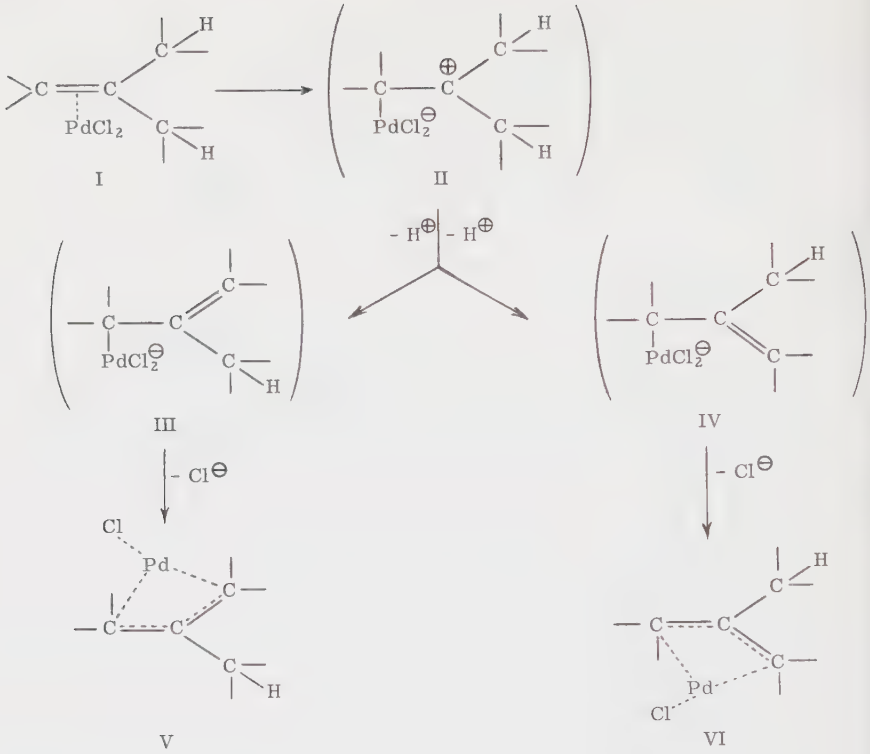
2. Zum Mechanismus der Bildung von π-Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen aus Olefinen

Wir gehen von der Annahme aus, daß die Bildung der Allylkomplexe aus Olefinen über die primäre Bildung der Olefin-Komplexe I verläuft; wir nehmen weiter an, daß der weitere Weg über eine zwitterionische Struktur II und die Abspaltung eines Protons daraus zu β,γ-ungesättigten σ-Palladiumverbindungen III bzw. IV und damit zu den Allylkomplexen V und VI führt.

Schema II erklärt 3 Beobachtungen recht gut, nämlich

1) Allyl-Komplexbildung findet nur in einem Medium statt, das wenigstens Spuren von Wasser enthält.
2) Allyl-Komplexbildung tritt besonders leicht bei an der Doppelbindung verzweigten Alkenen ein, weil das tertiäre C-Atom besonders leicht die positive Ladung der σ-Verbindung II stabilisieren kann.
3) Gehören die beiden dem Äthylen-C benachbarten Kohlenstoffatome einer CH_2- und einer CH_3-Gruppe an, so wird nach den Regeln der E1-Eliminierung die Protonabspaltung aus der CH_2-Gruppe bevorzugt.

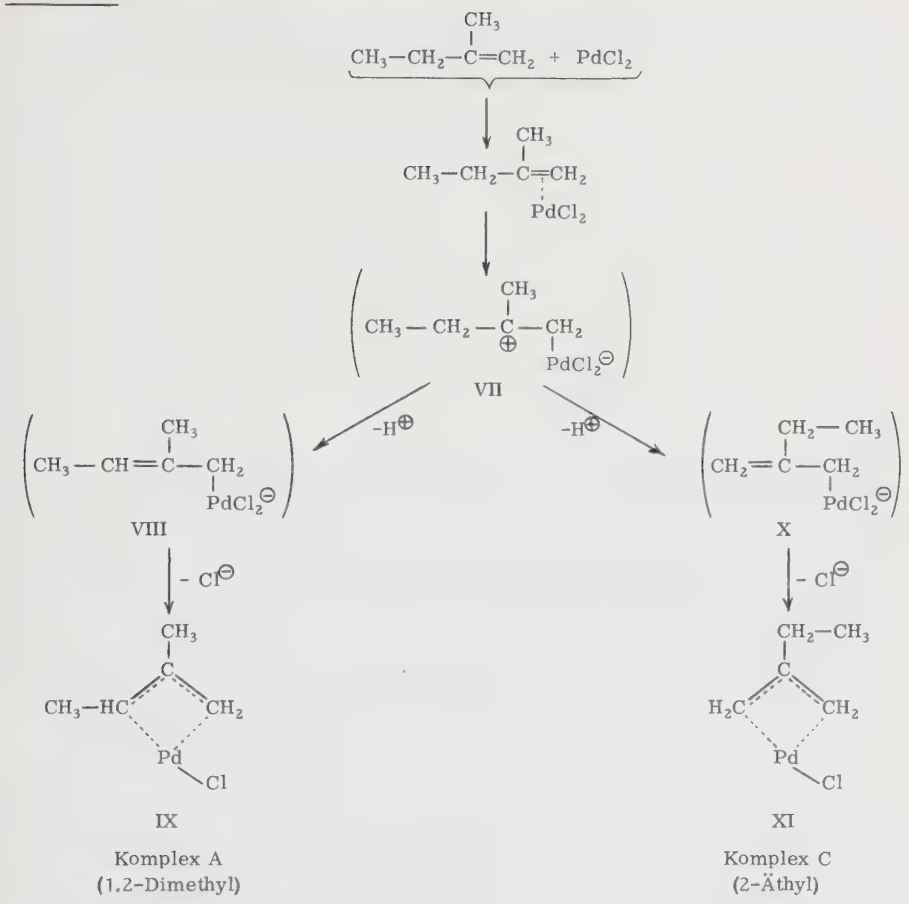
Schema II



2. A. π-Allyl-Komplexe des 2-Methylbuten-(1)

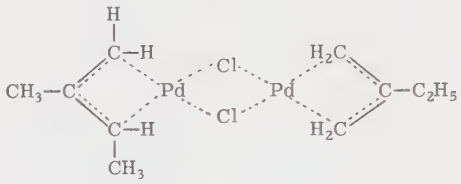
Legt man dieses Schema II der Reaktion von 2-Methylbuten-(1) zugrunde, so ergibt sich, daß das hypothetische Zwitterion VII die Bildung von zwei verschiedenen Komplexen, nämlich vom Typ A (1.2-Dimethyl) und C (2-Äthyl) ermöglichen sollte. Nach den Regeln der E1-Eliminierung wird man die intermediäre Bildung von VIII und damit des Komplexes A für wahrscheinlicher halten als die von X und des Komplexes C. Wir konnten erstmals nachweisen, daß der aus 2-Methylbuten-(1) und Palladiumchlorid entstehende rohe Allylkomplex tatsächlich etwa 10% Komplex C (2-Äthyl) enthält (Versuch B.1.a.).

Schema III



Weitere Versuche zeigten, daß es möglich ist, den Anteil von Komplex C im Reaktionsprodukt zu steigern. Arbeitet man z.B. in gepufferter 50proz. Essigsäure mit Palladiumacetat und Natriumchlorid, so erhält man bei Raumtemperatur in 88% Ausbeute ein Komplexgemisch, das 45% Komplex C enthält (Versuch B.1.c.1.). Wenn die Reaktion bei 85° durchgeführt wird (Versuch B.1.c.2.), erhält man in noch besserer Ausbeute ein Gemisch mit noch höherem Anteil an Komplex C. Auch bei Verwendung von Palladiumchlorid in Eisessig als Lösungsmittel unter Benutzung der Arbeitsvorschriften von H.C. Volger [27] bzw. R.G. Schultz [26] erhöht sich der Anteil von Komplex C im Reaktionsprodukt. Nach der Methode von R.G. Schultz erhielten wir ein Gemisch, aus dem

man Komplex C als Reinsubstanz abtrennen und einwandfrei identifizieren konnte. In anderen Fällen sind wir trotz aller Reinigungsversuche über eine Substanz mit 50-60% Anteil an Komplex C nicht hinausgekommen, so daß unter Umständen auch mit der Bildung eines Mischkomplexes A/C gerechnet werden muß:



"Mischkomplex A/C"

Die Allyloxidation dieses Mischkomplexes oder Komplexgemisches liefert die Carbonylverbindungen, die normalerweise aus den reinen Bestandteilen entstehen.

Weitere Untersuchungen mit 2-Methylpenten-(1) und 2-Methylhexen-(1) bestätigten diese Tatsache; aus einem Komplexgemisch mit weniger als 50% Anteil an C (im Rohkomplex) konnte dieser durch fraktionierte Umkristallisation niemals rein erhalten werden, wohl aber Komplextyp A. Andere Trennungsversuche führten zu dem Resultat, daß die Komplexe zerfielen unter Palladiumabscheidung. Chromatographische Trennung war ebenfalls nicht möglich. Nach längerem Arbeiten zeigte sich allmählich, daß nur die fraktionierte Kristallisation überhaupt angewendet werden kann.

Setzt man Palladiumchlorid (fest) mit 2-Methylbuten-(1) in 50proz. Essigsäure bei 85° 5 Stunden lang um, so erhält man ein Gemisch von Komplexen, das 10% des Typs C enthält. Durch Zugabe von Natriumhydroxid bis pH 3 (gepufferte Komplexbildung nach R. Hüttel) ändert sich die Ausbeute an Komplextyp C nur innerhalb der Fehlergrenze der NMR-Analyse. Die Gesamtausbeute hat sich aber verbessert (Versuch B.1.b.).

Aus der nachstehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die Gesamtausbeute an Allylkomplexen durch die Zugabe von NaOAc (oder NaOH) erhöht wird. Dies ist auf Grund ihrer Bildungsgleichung ohne weiteres verständlich.

$$(C_nH_{2n} \cdot PdCl_2)_2 \longrightarrow (C_2H_{2n-1} \cdot PdCl)_2 + 2\,HCl$$

Tabelle 3 π-Allylkomplexe von 2-Methylbuten-(1) mit Pd(II)-chlorid bzw. -acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. (°C)	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A (%)	C (%)
1.) Mit Palladiumchlorid							
B.1.a.	50% HOAc	85	5	55	40	90	10
B.1.b.	50% HOAc + NaOH	85	5	27	69	88	12
B.1.d.	HOAc + NaOAc,NaCl	20	98	22	49	71	29
B.1.f.	HOAc + NaOAc,$CuCl_2$	95	2	9	89	26	74
B.1.g.	Dioxan + Na_2CO_3	60	2	71	10	94	6
B.1.h.	$CHCl_3$ + Na_2CO_3	20	5	33	36	70	30
2.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid							
B.1.c.1.	50% HOAc + NaOH	20	98	10	88	55	45
B.1.c.2.	50% HOAc + NaOH	85	5	9	89	42	58
B.1.e.1	HOAc + NaOAc	20	98	6	11	65	35
B.1.e.2.	HOAc + NaOAc	85	5	13	77	52	48
B.1.i.	HOAc + NaOAc,$CuCl_2$	95	2	23	40	32	68

Diese Methode der gepufferten Umsetzung von Olefin und Palladiumsalz bildet heute den einfachsten und bequemsten Zugang zu den π-Allyl-Komplexen.

Wenn wir die gleiche Umsetzung ($PdCl_2$ + 2-MB-1 + NaOAc) in Eisessig durchführen, erhöht sich der Anteil an Komplex C auf 29%. Die Reaktion von 2-MB-1 mit $PdCl_2$, $CuCl_2$ und NaOAc in Eisessig liefert sogar 74% C.

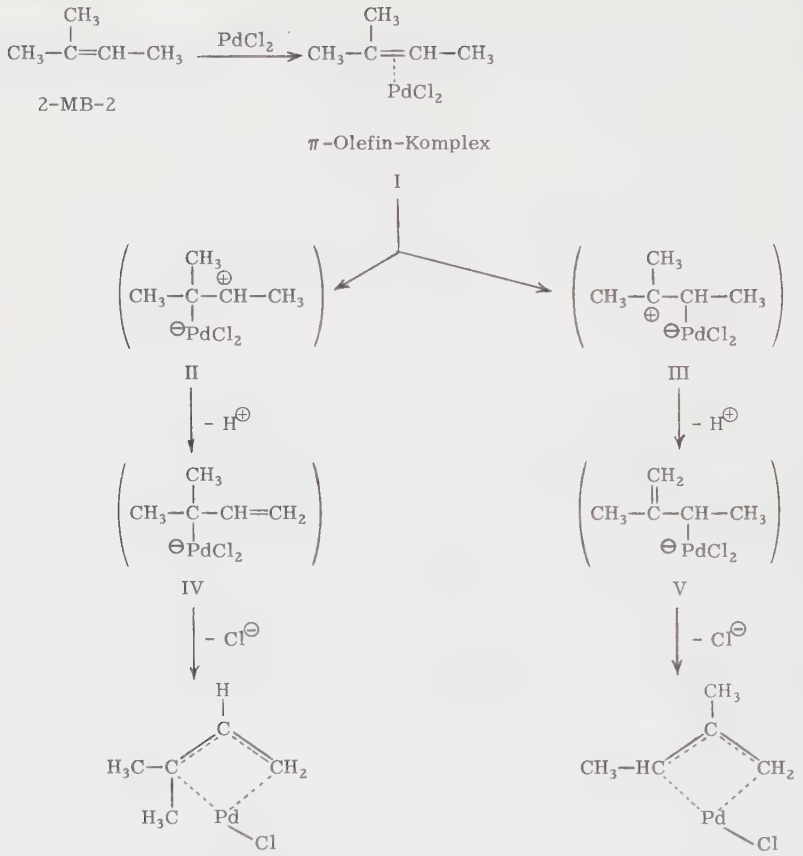
Ferner geht aus Tabelle 3 hervor, daß der Anteil an Komplex C sich erhöht, wenn Eisessig statt 50proz. Essigsäure verwendet wird. Dabei muß man immer in Betracht ziehen, daß zwei Mol NaOAc (bezogen auf Olefin) in der Lösung vorhanden sind. Die Methode nach R.G. Schultz (Versuche B.1.f. und B.1.i.) liefert überwiegend Komplextyp C, enthält aber das Zwölffache an NaOAc (zu Olefin).

Die Umsetzung mit Palladiumacetat und Natriumchlorid liefern unter allen Bedingungen mehr Komplex C; bei den Ansätzen mit Palladiumchlorid übertrifft nur Versuch B.1.f. (nach der Methode von R.G. Schultz), bei dem aber eine hohe Acetationen konzentration ebenfalls vorliegt, noch die Ergebnisse mit Palladiumacetat.
Offensichtlich wird der Anteil an Komplex C bei steigender Acetat-Konzentration erhöht.

2. B. π-Allyl-Komplexe des 2-Methylbuten-(2)

Legt man den gleichen Mechanismus der Umsetzung von 2-Methylbuten-(2) zugrunde, so ergeben sich die hypothetischen Zwitterionen II bzw. III (Schema IV), von denen aus

Schema IV



wieder die Bildung von zwei verschiedenen Komplexen möglich ist. Zwar wird aus 2-Methylbuten-(2) ganz überwiegend das tertiäre Carboniumion III und daraus der Komplex A (1.2-Dimethyl) entstehen, aber die Bildung von II und daraus von Komplex B (1.1-Dimethyl) kann nicht von vorneherein ausgeschlossen werden.

Das Experiment gibt dieser Voraussage recht: Setzt man 2-Methylbuten-(2) mit Palladiumacetat und Natriumchlorid in 50proz. Essigsäure + NaOH um (Versuch 2.b.2.), so erhält man neben wenig Pd-Metall 88% eines Komplexgemisches, das zu 91% aus Komplex A und 9% aus Komplex B besteht.

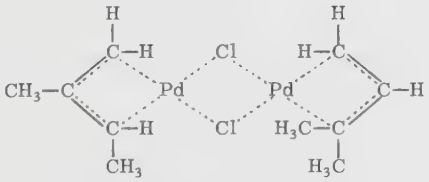
Tabelle 4 π-Allyl-Komplexbildung von 2-Methylbuten-(2) mit Pd(II)-chlorid bzw. -acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. (°C)	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	Komplex B(%)
1.) Mit Palladiumchlorid							
2.a.	50% HOAc	85	5	28	69	95	5
2.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid							
2.b.1.	50% HOAc	20	98	11	68	92	8
2.b.2.	50% HOAc	85	5	10	88	91	9
2.c.1.	HOAc + NaOAc, NaCl	85	21	15	80	95	5
2.c.2.	HOAc + NaOAc, NaCl	20	98	22	53	93	7

Das Verhältnis von Komplex A zu B ändert sich nicht wesentlich, wenn man die Temperatur, oder das Lösungsmittel variiert, oder statt Palladiumchlorid das Acetat dieses Metalls und Natriumchlorid einsetzt.

Die Identifizierung von Komplex B machte Schwierigkeiten. Erst nachdem das Komplexgemisch (Mischkomplex) viermal einer fraktionierten Umkristallisation unterworfen worden war, konnte man den Gehalt an Komplex B auf 30% anreichern und diesen dann identifizieren.

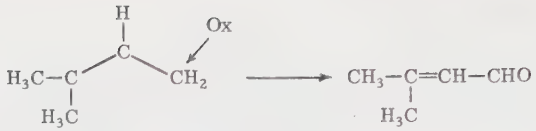
Weitere Umkristallisationsversuche zeigten, daß eine Anreicherung über 30% hinaus nicht möglich ist. Es bleibt also auch hier die Frage offen, ob statt eines Komplexgemisches A + B ein Mischkomplex A/B entsteht.



"Mischkomplex A/B"

2. C. π-Allyl-Komplexe aus 3-Methylbuten-(1) (3-MB-1)

Da gerade aus dem Komplex B durch Allyloxidation das "anomale" Produkt β-Methylcrotonaldehyd entstehen sollte,



Komplex B (1.1-Dimethyl) β-Methylcrotonaldehyd

machten wir uns nun an die Synthese dieser Verbindung. Das geeignete Ausgangsmaterial dazu schien das 3-Methylbuten-(1), das allerdings - als an der Doppelbindung unverzweigtes Alken - in wasserhaltigem Milieu sich bevorzugt im Sinne der "Wacker-Oxidation" zu Isopropylmethylketon (MIPK) umsetzen muß. Tatsächlich werden bei der gepufferten Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit Palladiumacetat und Natriumchlorid bei 85^0 72% des Metalls reduziert, vom noch vorhandenen Palladium(II) aber erschienen 38% in einem Gemisch von Allyl-Komplexen, das hauptsächlich (89%) aus Komplex A besteht, daneben aber 11% Komplex B enthält.

Arbeitet man entsprechend der Methode von H.C. Volger [27] in Eisessig, so erhält man nur eine geringe Ausscheidung von Metall, dagegen in 74% Ausbeute das gleiche Komplexgemisch wie im vorhergehenden Versuch.

Dieses enttäuschende Ergebnis wird durch die folgende Überlegung verständlich: Wie man sieht (Schema V), können aus dem Olefinkomplex I des 3-MB-1 sowohl das Oxidationsprodukt der Wacker-Reaktion, als auch der Allylkomplex B (1.1-Dimethyl) entstehen. Den Hauptanteil des Allylkomplexes stellt aber der Typ A (1.2-Dimethyl) dar; der Typ B (1.1-Dimethyl) entsteht in ähnlich geringer Ausbeute wie bei der Umsetzung von 2-Methylbuten-(2). Wir schließen daraus, daß das Isopropylmethylketon das (nahezu) ausschließliche Reaktionsprodukt des Olefinkomplexes I darstellt, während die Allylkomplexe über das Isomerisierungsprodukt 2-Methylbuten-(2) bzw. seinen Olefinkomplex (II) entstehen.

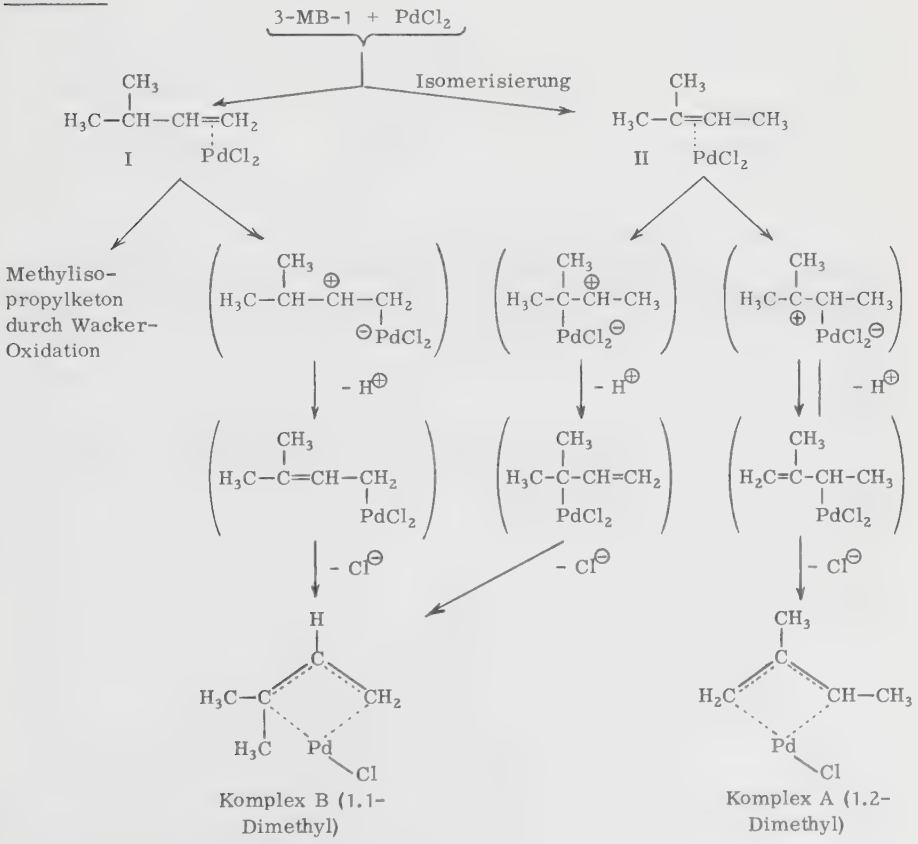
In Gegenwart von Acetationen bzw. Abwesenheit von Wasser wird die Wacker-Oxidation verringert zugunsten der Isomerisierung [36-40], die aber wieder zu den Allylkomplexen A und B im gleichen Verhältnis wie aus 2-Methylbuten-(2) führt.

In den Versuchen 3.d.1. und 3.d.2. wird die große Pd-Abscheidung aber nicht durch die Wacker-Oxidation verursacht (ihre Produkte fehlen nahezu völlig), sondern durch Reaktionen unbekannter Art.

Tabelle 5 π-Allyl-Komplexbildung von 3-Methylbuten-(1) mit Pd(II)-chlorid bzw. -acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	Komplex B(%)
1.) Mit Palladiumchlorid							
3.a.	HOAc + NaOAc, $CuCl_2$	95	2	8	74	92	8
3.e.	50% HOAc	85	5	72	18	89	11
2.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid							
3.b	HOAc + NaOAc, NaCl	40	32	10	50	95	5
3.c.	HOAc + NaOAc, NaCl	85	7	16	74	94	6
3.d.1.	50% HOAc + NaOH, NaCl	20	98	71	11	92	8
3.d.2.	50% HOAc + NaOH, NaCl	85	5	63	14	95	5

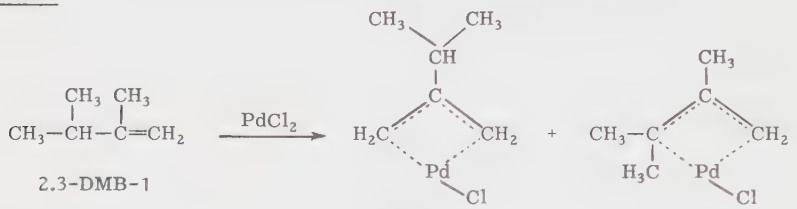
Schema V



2. D. π-Allyl-Komplexbildung aus 2.3-Dimethylbuten-(1) (2.3-DMB-1)

Nach vergeblichen weiteren Versuchen zur Reindarstellung des Komplexes B (1.1-Dimethyl) aus entsprechend substituierten Allylchloriden oder Allylalkoholen haben wir uns nun der Synthese eines Komplexes B (1.1.2-Trimethyl) zugewandt, der ebenfalls die gesuchte zweifache Methylsubstitution am Allyl-C_1 aufweist. Aus 2.3-DMB-1 können formal zwei π-Allyl-Komplexe entstehen, was tatsächlich der Fall ist. Da die Bildung von Komplex C (2-Isopropyl) sterisch begünstigt ist, entsteht er (bei 100% Umsatz) in 69% Ausbeute. Komplex B wird in 31% Ausbeute gefunden.

Schema VI



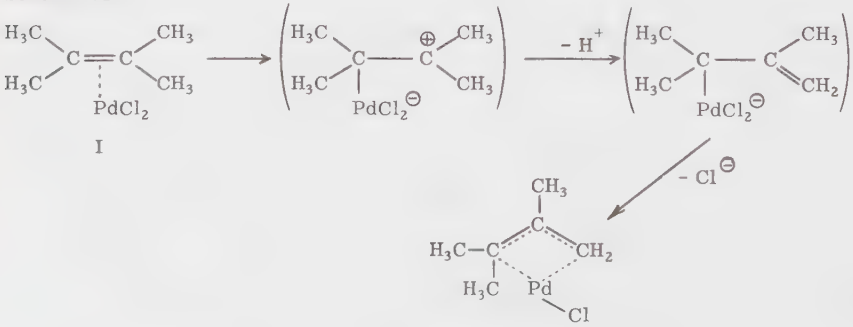
2.3-DMB-1

Komplex C (2-Isopropyl)

Komplex B (1.1.2-Trimethyl)

Auch wenn man eine vorgeschaltete teilweise Isomerisierung des 2.3-DMB-1 zu Tetramethyläthylen I annimmt, läßt sich die bevorzugte Bildung des Komplexes B erklären. Vgl. R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. 96, 3101 (1963), R. Hüttel, H. Christ und K. Herzog, Chem.Ber. 97, 2710 (1964).

Schema VIa

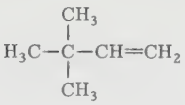


I

Komplex B (1.1.2-Trimethyl)

2. E. π-Allyl-Komplexbildung aus 3.3-Dimethylbuten-(1) (3.3-DMB-1)

Unsere Vorstellung vom Mechanismus der π-Allyl-Komplexbildung aus Olefinen setzt voraus, daß am C-Atom in α-Stellung zur Doppelbindung des eingesetzten Olefins sich ein Proton befindet, das im Verlauf der Reaktion abgespalten wird. Setzt man ein Olefin ein, das kein solches Proton enthält, so ist die Bildung eines Allylkomplexes nur durch Alkylwanderung denkbar. Ein solches Olefin ist z.B. 3.3-Dimethylbuten-(1).



Es liefert mit Palladiumchlorid keinen Allylkomplex, d.h. unter den Reaktionsbedingungen findet keine Alkyl-Wanderung statt.

3. π-Allyl-Komplexe aus den Methylpentenen

3. A. π-Allyl-Komplexe aus 2-Methylpenten-(1) (2-MP-1)

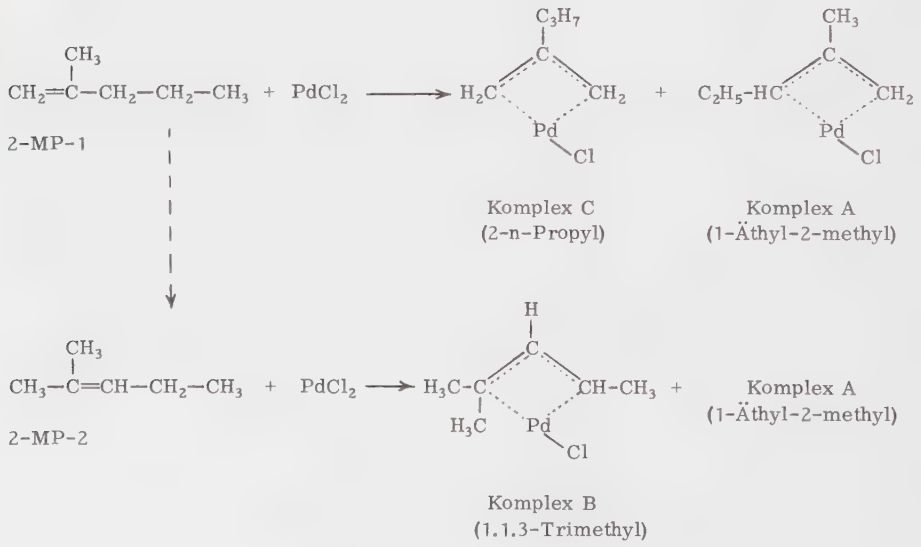
Bei den Reaktionen von 2-MP-1 ergeben sich Unterschiede zwischen denen, die bei 85° und solchen, die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden. Im ersten Fall erhielten wir die Komplexe A (1-Äthyl-2-methyl) und C (2-n-Propyl), die nach Schema III zu erwarten sind. Bei Raumtemperatur erhielten wir aber außer A und C auch den Komplex B (1.1.3-Trimethyl). Wir erklären diesen Unterschied dadurch, daß bei Raumtemperatur die Doppelbindungsisomerisierung verhältnismäßig rascher verläuft als die π-Allyl-Komplexbildung. Aus dem gebildeten 2-Methylpenten-(2) kann dann Komplex B entstehen. Diese Erscheinung stimmt überein mit der Angabe von N.R. Davies [17], daß nämlich die Geschwindigkeit der Doppelbindungsisomerisierung mit wachsender Kettenlänge zunimmt, ein Verhalten, das wir auch bei den 2-Methylhexenen bestätigt gefunden haben (siehe S. 30).

Tabelle 6 π-Allyl-Komplexbildung von 2-MP-1 mit Pd(II)-acetat und Natriumchlorid

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. ^{0}C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	B(%)	C(%)
6.a.	HOAc	20	72	7	57	77	9	14
6.b.	HOAc	70	1/2	4	55	67	3	30
6.c.	50% HOAc + NaOH	60	3	14	85	50	1	49
6.d.	50% HOAc + NaOH	20	144	4	88	68	0	32
6.e.	HOAc + NaOAc, $CuCl_2$	95	3	11	77	15	0	85

Aus Versuch 6.a. konnten wir den reinen Komplex A, aus Versuch 6.e. den reinen Komplex C isolieren. Wie zu ersehen ist, erhielten wir mehr Komplex B bei 20^0 als bei erhöhter Temperatur. Aber hier haben wir auch bei erhöhter Temperatur den Komplex B nachgewiesen, was in der Buten-Reihe nicht möglich war. Zu der vorhin genannten höheren Geschwindigkeit der Doppelbindungsisomerisierung kommt hier hinzu, daß der Komplex B der Penten-Reihe stabiler ist gegenüber nucleophilem Angriff als der der Buten-Reihe.

Schema VII

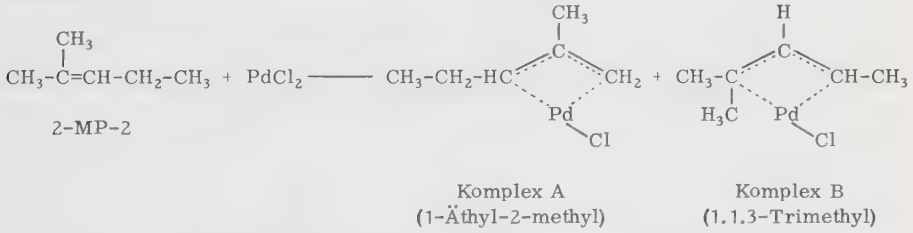


3. B. π-Allyl-Komplexe aus 2-Methylpenten-(2) (2-MP-2)

Aus diesem Olefin sind die erwarteten π-Allyl-Komplexe entstanden, nämlich Komplex A (1-Äthyl-2-methyl) und B (1.1.3-Trimethyl), sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur. Bei einer Vielzahl von Versuchen wurde niemals Komplex C beobachtet. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Doppelbindungsisomerisierung gegenüber der Geschwindigkeit der π-Allyl-Komplexbildung unbeachtlich ist.

Komplex B konnte nur angereichert, nicht rein isoliert werden. Komplex A war in allen Fällen rein isolierbar. Bei erhöhter Temperatur ging die Ausbeute an Komplex B etwas zurück. Lösungsmittel sowie Zusätze wie NaOAc verändern das Verhältnis innerhalb der Fehlergrenze des NMR-Spektrums nur wenig.

Schema VIII



Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

Tabelle 7 π-Allyl-Komplexbildung von 2-MP-2 mit Pd(II)-chlorid bzw. -acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex- A(%)	B(%)
1.) Mit Palladiumchlorid							
7.a.	50% HOAc	85	3	27	66	78	22
7.e.1.	HOAc + NaOAc + NaCl	90	2	20	62	75	25
7.e.2.	HOAc + NaOAc + NaCl	90	2	27	67	72	28
2.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid							
7.b.1.	50% HOAc	20	48	15	83	73	27
7.b.2.	50% HOAc	20	98	11	87	71	29
7.c.	50% HOAc + NaOH	20	48	10	85	73	27
7.d.1.	50% HOAc + NaOH	80	3	14	69	80	20
7.d.2.	50% HOAc + NaOH	80	3	8	86	82	18

3. C. π-Allyl-Komplexe aus cis- und trans-4-Methylpenten-(2) (4-MP-2)

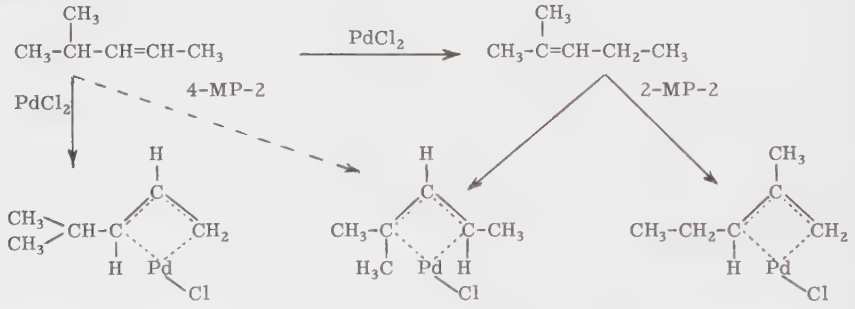
4-Methylpenten-(2) ist an der Doppelbindung nicht verzweigt und läßt deshalb in wasserhaltigen Lösungsmitteln die "Wacker-Reaktion", sowie Doppelbindungsisomerisierungen und die daraus resultierenden π-Allyl-Komplexe erwarten.

Tabelle 8 π-Allyl-Komplexbildung von cis- und trans-4-MP-2 mit Pd(II)-chlorid bzw. -acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	B(%)	I(%)
9.a.	HOAc + NaOAc + NaCl + $PdCl_2$	95	3	20	50	70	20	10
9.b.	50% HOAc + NaCl + NaOH + $Pd(OAc)_2$	85	5	63	31	69	23	8

Nach Schema II können die folgenden π-Allyl-Komplexe gebildet werden:

Schema IX



3. D. π-Allyl-Komplexe aus 4-Methylpenten-(1) (4-MP-1)

Setzt man 4-Methylpenten-(1) mit Palladiumacetat und Natriumchlorid um, so erhält man als Hauptprodukt nur die π-Allyl-Komplexe A (1-Äthyl-2-methyl) und B (1.1.3-Trimethyl). Diese Tatsache setzt voraus, daß eine Doppelbindungsisomerisierung vorher stattgefunden hat und daß nur 2-Methylpenten-(2) gebildet worden ist.

Schema X

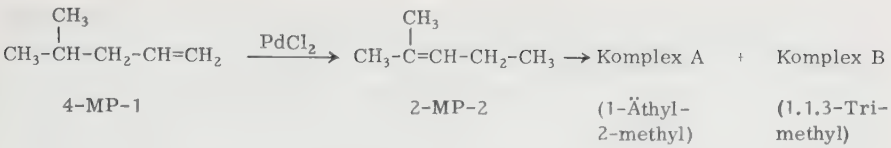


Tabelle 9 π-Allyl-Komplexbildung von 4-Methylpenten-(1) mit Pd(II)-acetat

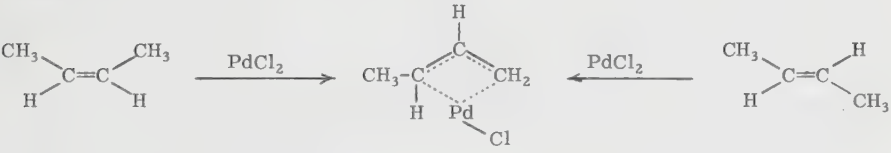
Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	Komplex B(%)
8	HOAc + NaOAc, NaCl	95	3	58	37	79	21

3. E. π-Allyl-Komplexe aus cis-2-Buten und trans-2-Buten

Als weitere Frage interessierte nun, ob die cis- bzw. trans-Isomeren geeignet gebauter Olefine identische Allylkomplexe liefern oder nicht. cis-2-Buten und trans-2-Buten sind an der Doppelbindung unverzweigt und müssen, wie schon mehrmals erwähnt, mehrere Reaktionen geben. Die besten Ausbeuten an Allylkomplexen werden bei Verwendung von Eisessig beobachtet.

Nach Schema II kann erwartet werden, daß nur ein π-Allylkomplex gebildet wird, nämlich Bis-(1-methyl-π-allyl-palladiumchlorid).

Schema XI



cis-2-Buten

Bis-(1-methyl-π-allyl-PdCl)

trans-2-Buten

Tabelle 10 π-Allyl-Komplexbildung von cis-2-Buten und trans-2-Buten mit Pd(II)-acetat

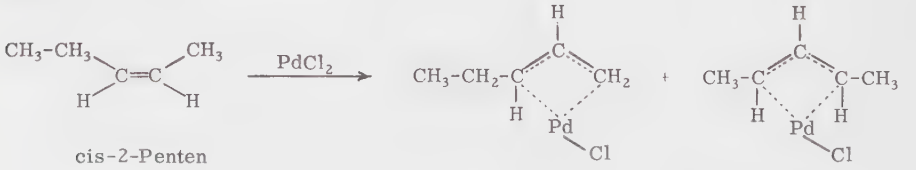
Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Bis-(1-methyl-π-allyl-PdCl)
10.a.	HOAc + NaOAc + NaCl + $Pd(OAc)_2$ + cis-2-Buten	85	2	58	37	100%
10.b.	HOAc + NaOAc + NaCl + $Pd(OAc)_2$ + trans-2-Buten	85	2	61	31	100%

Die NMR-Spektren der Produkte von der Umsetzung von cis-2-Buten und trans-2-Buten mit Pd(II) sind identisch, beweisen also, daß die beiden geometrischen Isomeren den gleichen π-Allylkomplex bilden. Dies ist mit dem von uns vermuteten Bildungsmechanismus vereinbar, da bei ihm die ursprüngliche Doppelbindung in eine Einfachbindung übergeht, sich also die für die Allylkomplexbildung günstige Konfiguration einstellen kann:

3. F. π-Allyl-Komplexe aus cis-2-Penten und trans-2-Penten

Aus cis-2-Penten und trans-2-Penten können nach Schema II zwei isomere syn-π-Allyl-Komplexe erwartet werden:

Schema XII



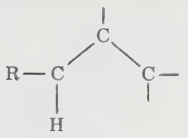
cis-2-Penten

15%
syn
Bis-(1-äthyl-π-allyl-palladiumchlorid)

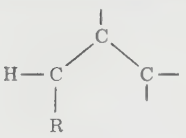
85%
syn
Bis-(1,3-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorid)

Dies ist tatsächlich der Fall, wenn auch die mangelnde Verzweigung an der Doppelbin-

dung zur überwiegenden Bildung von Pd^0 führt. Die bevorzugte Bildung des 1.3-Dimethyl-allyl-Komplexes entspricht den Erwartungen nach den Regeln der H-Eliminierung.



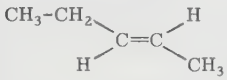
syn



anti

Aus trans-2-Penten entstehen auch die beiden angeführten syn-π-Allyl-Komplexe im ungefähr gleichen Verhältnis. Zusätzlich ist aber die "anti"-Konfiguration des Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorids) zu 22% entstanden

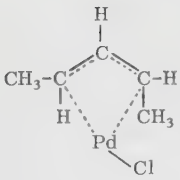
Schema XIII



trans-2-Penten

$PdCl_2$ → 12% Bis-(1-äthyl-π-allyl-palladiumchlorid) (syn) + 66% Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorid) (syn)

$PdCl_2$ ↓



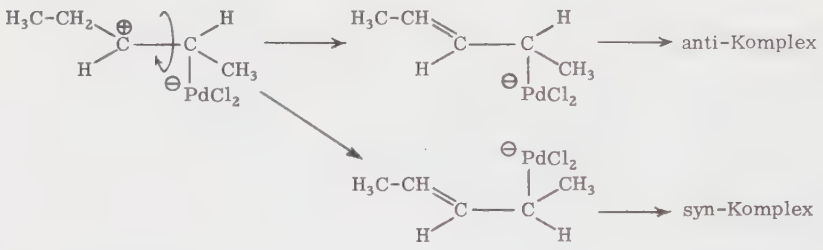
22% Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorid) (anti)

Tabelle 11 π-Allyl-Komplexbildung von cis-2-Penten und trans-2-Penten mit Pd(II)-acetat

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	π-Allyl-Komplex (%)
11.a.	HOAc + NaOAc + NaCl $Pd(OAc)_2$ + cis-2-Penten	85	2	58	36	15 Bis-(1-Äthyl) 85 Bis-(1.3-Dimethyl)
11.b.	HOAc + NaOAc + NaCl $Pd(OAc)_2$ + trans-2-Penten	85	2	62	35	22 anti-Bis-(1.3-Dimethyl) 66 syn-Bis-(1.3-Dimethyl) 12 syn-Bis-(1-Äthyl)

Man muß daraus den Schluß ziehen, daß die freie Drehung um die Achse C2-C3 in Konkurrenz steht mit der Deprotonierung von C4. Dieser Gegensatz zum Verhalten des trans-2-Butens ist nicht erstaunlich, da dort die Deprotonierung an einer CH_3-Gruppe erfolgen muß.

Schema XIIIa

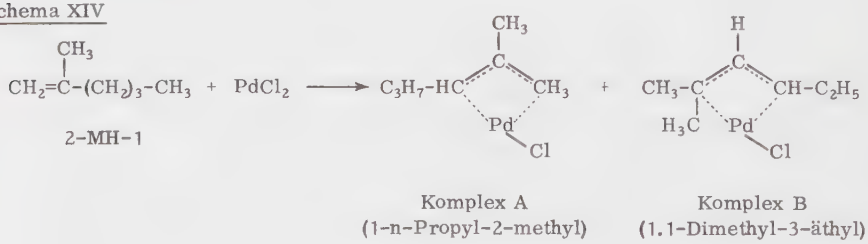


4. π-Allyl-Komplexbildung aus den Methylhexenen

A. π-Allyl-Komplexe aus 2-Methylhexen-(1) (2-MH-1)

Bei der Umsetzung von 2-MH-1 mit Pd(II) erhält man, wie erwartet, die Komplexe A (1-n-Propyl-2-methyl) und C (2-n-Butyl), daneben, wie bei 2-Methylpenten-(1), auch den Komplextyp B (1.1-Dimethyl-2-äthyl) und zwar sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei erhöhter Temperatur. Man erhält 13% Komplex B im Vergleich zu 9% bei 2-Methylpenten-(1).

Schema XIV



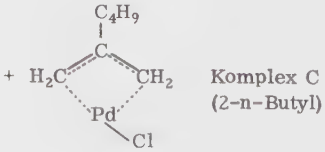
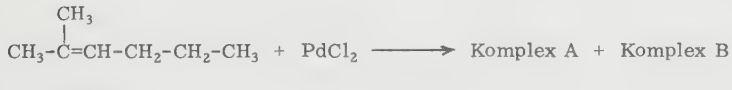


Tabelle 12 π-Allyl-Komplexbildung aus 2-MH-1

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	B(%)	C(%)
1.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid								
12.a.	50% HOAc + NaOH	20	98	6	89	48	13	39
12.b.	50% HOAc + NaOH	85	5	8	92	52	5	43

4. B. π-Allyl-Komplexe aus 2-Methylhexen-(2)

Die Umsetzung von 2-Methylhexen-(2) mit Pd(II) liefert bei Raumtemperatur sowie bei 85° nur Komplex A und B. Wenn man dies mit der Buten- und Penten-Reihe vergleicht, ergibt sich, daß der Anteil an Komplex B von der Buten- über die Penten- zur Hexen-Reihe zunimmt, d.h. je höher man in der Reihe der homologen Δ^2-Olefine fortschreitet, um so mehr Komplextyp B entsteht. Das gleiche trifft für Komplextyp C aus Δ^1-Olefinen zu.



2-MH-2

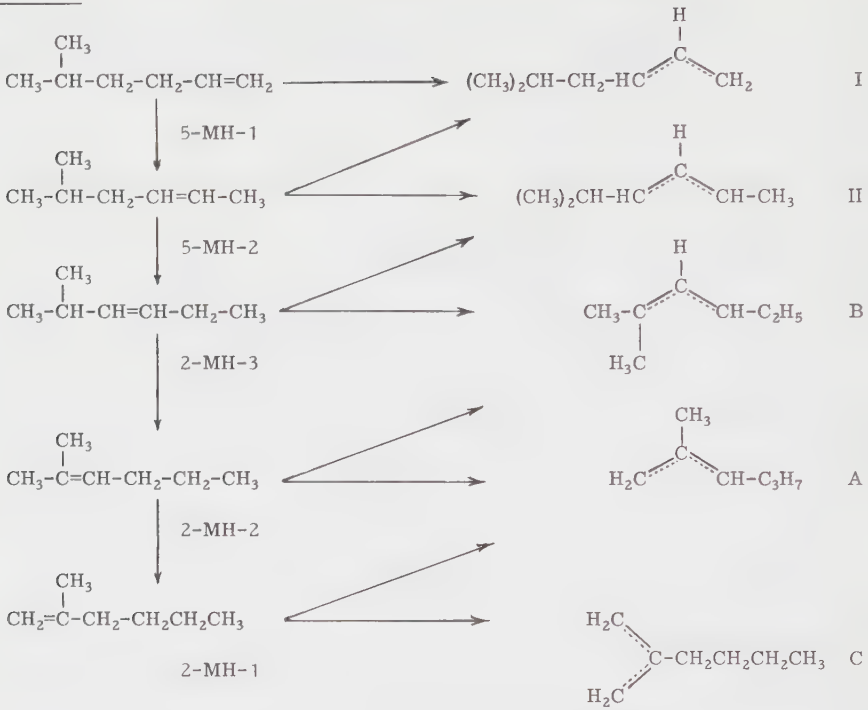
Tabelle 13 π-Allyl-Komplexbildung aus 2-MH-2

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Zusatz	Temp. °C	Rktzeit. (Stdn.)	Pd^0 (%)	Ausb. (%)	Komplex A(%)	B(%)
1.) Mit Palladiumacetat und Natriumchlorid							
13.a.	50% HOAc + NaOH	20	98	13	87	61	39
13.b.	50% HOAc + NaOH	85	5	15	84	66	34

C. π-Allyl-Komplexe aus 5-Methyl-hexen-(1) (5-MH-1)

Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann erwartet werden, daß folgende Komplexarten entstehen, da mit der Anwesenheit der auf der linken Seite des folgenden Schemas befindlichen Doppelbindungsisomeren zu rechnen ist:

Schema XV



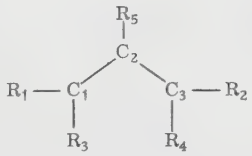
Aus dem nicht in allen Einzelheiten deutbaren NMR-Spektrum des entstandenen π-Allylkomplex-Gemisches ist zu sehen, daß als Hauptprodukte die Komplexe A (1-n-Propyl-2-methyl) und B (1.1-Dimethyl-3-äthyl) auftreten, die Anwesenheit von Komplex C (2-n-Butyl) ist auch gesichert, während die Anwesenheit von 1-(β-Methylpropyl-π-allyl-palladiumchlorid) (I) und 1-Isopropyl-3-methyl-π-allyl-palladiumchlorid (II) nicht gesichert sind.

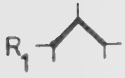
Dieser Versuch ergab, wie alle Experimente, die von Isomerisierungen des Olefins begleitet waren, daß relativ viel Pd^0 ausfiel und entsprechend wenig π-Allyl-Komplex gebildet wurde. Auch wenn man in wasserfreien Medien arbeitete, änderte sich an dieser Tatsache wenig. Wir haben in diesem Fall (Versuch 16.a.) nach Schultz [26] gearbeitet (in Eisessig mit Zusatz von Natriumacetat und Kupfer(II)-chlorid).

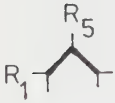
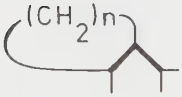
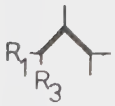
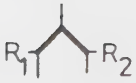
Wenn man die eventuelle Bildung von I und II außer acht läßt, erhält man dann das folgende Produktverhältnis: Komplex A (46%), Komplex B (15%) und Komplex C (39%).

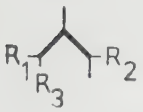
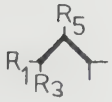
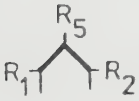
5. Beobachtungen bei der π-Allyl-Komplexbildung aus 2-Methylbutenen, 2-Methylpentenen und 2-Methylhexenen

Werden die τ-Werte der NMR-Spektren, in $CDCl_3$ bei etwa 40^0 gemessen, für die verschiedenen Komplextypen untereinander aufgetragen, dann erkennt man sofort, daß für gleiche Komplextypen ganz ähnliche τ-Werte für bestimmte am Allylsystem auftretende Protonen bzw. Alkylgruppen kennzeichnend sind. Obwohl noch keine Einigkeit über die syn/anti-Anordnung von 1- bzw. 3-ständigen Alkylgruppen besteht, wollen wir bei der folgenden Aufstellung von dem von den meisten Autoren [26,27,41,42] heute bevorzugten Prinzip ausgehen, daß ein Alkylsubstituent am C-1 oder C-3 des Allylsystems in erster Linie die syn-Stellung einnimmt.



Gruppe	Lit.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
I						
	25	H 6.96(d)	H 6.96(d)	H 5.90 (d)	H 5.90(d)	H 4.50(m)
	44	H 7.05	H 7.05	H 5.98	H 5.98	H 4.55
II						
a.)		CH_3 8.64(d)	H 7.17(d)	H 6.07(m)	H 6.17(d)	H 4.66(m)
		Äthyl CH_2 8.34(m)	H 7.16(d)	H 6.25(m)	H 6.19(d)	H 4.76(m)
	42	CH_3OCH_2	H 6.97	H 5.98	H 5.98	H 4.55
	58	$C_2H_5O_2C$	H 6.91	H 5.80	H 6.36	H 3.90
b.)	27	H 7.21(s)	H 7.21(s)	H 6.15(s)	H 6.15(s)	CH_3 7.86(s)
		H 7.13(s)	H 7.13(s)	H 6.12(s)	H 6.12(s)	Äthyl CH_2 7.64(q)
		H 7.13(s)	H 7.13(s)	H 6.16(s)	H 6.16(s)	n-Propyl CH_2 7.68(t)
		H 7.19(s)	H 7.19(s)	H 6.14(s)	H 6.14(s)	Isopropyl CH 7.57(m)

Gruppe	Lit.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
b.)		H 7.13(s)	H 7.13(s)	H 6.17(s)	H 6.17(s)	n-Butyl
						CH_2 7.71(t)
	57	H 7.10(s)	H 7.10(s)	H 6.22(s)	H 6.22(s)	Neopentyl
						CH_2 7.79(s)
III						
a.)		CH_3 8.76(d)	H 7.31(s)	H 6.26(q)	H 6.26(s)	CH_3 7.92(s)
		Äthyl				
		CH_2 8.37(q)	H 7.30(s)	H 6.39(t)	H 6.26(s)	CH_3 7.92(s)
		n-Propyl				
		CH_2 7.68(t)	H 7.29(s)	H 6.36(t)	H 6.27(s)	CH_3 7.92(s)
	43	n=6	H 7.10	H 6.00	H 6.20	
		n=7	H 7.20	H 6.20	H 6.30	
		n=9	H 7.20	H 6.10	H 6.25	
		n=11	H 7.30	H 6.10	H 6.20	
	43	CN	H 7.30(s)	H 6.27(s)	H 6.26(s)	CH_3 7.69(s)
	42	CH_3OCH_2	H 7.13(s)	H 6.37(s)	H 6.12(s)	CH_3 7.83(s)
	45	$(CH_3)_2CH$	H 7.39(s)	H 6.49(s)	H 6.32(s)	CH_3 7.88(s)
	57	$(CH_3)_3C$	H 7.30(s)	H 6.46(s)	H 6.33(s)	CH_3 7.77(s)
b.)						
		CH_3 8.75(s)	H 6.91(d)	CH_3 8.56(s)	H 6.17(d)	H 4.90(m)
c.)						
		CH_3 8.83(d)	CH_3 8.83(d)	H 6.38(m)	H 6.38(m)	H 4.86(m)
	26	CH_3 8.83(d)	Äthyl	H 6.38(m)	H 6.38(m)	H 4.89(m)
			CH_2			
	26	CH_3 8.79(d)	n-Propyl	H 6.32(m)	H 6.32(m)	H 4.87(m)
			CH_2			

Gruppe	Lit.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
IV						
a.) 		CH_3 8.78(s)	CH_3 8.86(s)	CH_3 8.60(s)	H 5.98(m)	H 4.98(d)
		CH_3 8.77(s)	Äthyl CH_2	CH_3 8.57(s)	H 6.02(m)	H 4.98(d)
b.) 		CH_3 8.75(s)	H 6.82(s)	CH_3 8.62(s)	H 6.26(s)	CH_3 7.92(s)
c.) 	57	CH_3 8.68(d)	CH_3 8.68(d)	H 6.40(q)	H 6.40(q)	CH_3 7.88(s)
	57	CH_3 8.75(d)	CH_3 8.75(d)	H 6.49(q)	H 6.49(q)	Äthyl CH_2

Wenn nicht anders angezeigt, werden bei Substituenten, die mehrere Kohlenstoffatome (z.B. Neopentyl, n-Butyl, n-Propyl usw.) besitzen, nur die τ-Werte der Protonen des direkt am Allylsystem gebundenen Kohlenstoffatoms angegeben.

Für jeden Komplextyp gibt es eine oder mehrere charakteristische τ-Werte, sei es für Allylprotonen oder Methylprotonen, die sich bei weiterer Substitution nur minimal ändern, d.h. man kann durch sie unbekannte Komplexe identifizieren. Dies war vor allem für den spektroskopischen Nachweis einzelner Verbindungen in Komplexgemischen von Bedeutung.

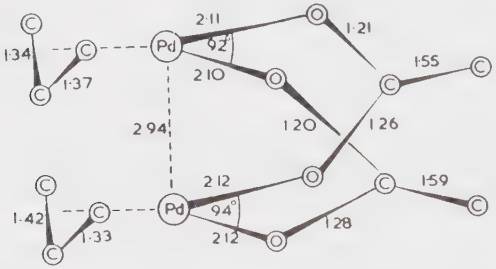
Das bisher Gesagte gilt streng nur für reine Kohlenwasserstoff-Allyl-Komplexe. Für Untersuchungen an anders substituierten Allylkomplexen liegt noch wenig Material vor.

Beispiel: Eine Methylgruppe in 2-Stellung des Allylsystems (R_5) gibt sich z.B. stets durch ein Signal bei 7.9 τ (Singulett) zu erkennen, unabhängig von Art und Zahl der Substituenten an C-1 (Gruppe III a.). Am gleichen Komplextyp zeigt sich auch, daß die anti-Protonen stets bei 6.26 $\pm$ 0.2 τ als Singulett, Dublett, Triplett oder Quadruplett auftreten, während sie z.B. bei Komplextyp C (Gruppe II b.) bei 6.12 $\pm$ 0.1 τ nur als Singulett erscheinen. Die syn-Protonen dieser Gruppe (III a.) zeigen sich bei 7.3 $\pm$ 0.2 τ.

6. π-Allyl-Palladiumacetat-Komplexe

Bei der Betrachtung der NMR-Spektren von reinen π-Allyl-Komplexen wurde bei der Integralauswertung mehrmals beobachtet, daß z.B. bei Komplexart A der CH_3-Peak bei 7.92 τ oft eine größere Intensität aufwies, als ihm eigentlich zukommen dürfte. Dies kam vor allem dann oft vor, wenn man die π-Allyl-Komplexe in Eisessig herstellte. Diese Tatsache scheint uns ein Hinweis auf die Entstehung von Palladiumacetat-Komplexen zu sein.

Solche Komplexe wurden in der Literatur beschrieben [47-56] und eine Röntgenstrukturanalyse von π-Allyl-Palladiumacetat liegt vor [46].



entnommen aus [46]

Es stellt sich die Frage, ob aus einem solchen Palladiumacetat-Komplex das anomale Produkt von H. Christ [12] bei der Allyloxidation entstehen kann. Um dies festzustellen, sollten reine Palladiumacetat-Komplexe der verschiedenen Komplextypen hergestellt werden.

Nach Robinson udn Shaw [47] erhält man diese Komplexe aus Palladiumchlorid-Komplexen durch Zusatz von Silberacetat in organischen Lösungsmitteln. Diese Methode führte bei uns jedoch immer nur zu Gemischen von Chlorid- und Acetat-Komplexen. Erst die Wahl von Essigester als Lösungsmittel und eine Reaktionsdauer von sechs Wochen bei Zimmertemperatur brachte uns das gewünschte Ergebnis. Wir haben auf diese Weise folgende Palladiumacetat-Komplexe hergestellt:

Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1.1-dimethyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(2-äthyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(2-isopropyl-π-allyl-palladiumacetat)

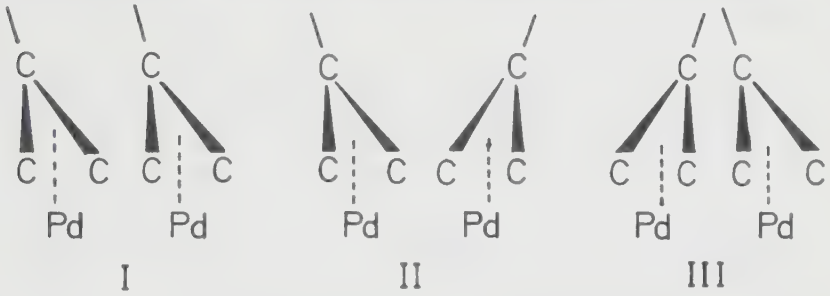
Bis-(2-n-propyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-palladiumacetat)

Diese Komplexe ergaben bei der Allyloxidation keine α,β-ungesättigten Ketone oder Aldehyde, kommen also als Zwischenprodukte der Durchreaktion 2. Art nicht in Frage.

Formal kann gefolgert werden, daß folgende Konformere möglich sein müssen:



In der Literatur [48-56] wurden Untersuchungen beschrieben um diese Konformeren nachzuweisen. Da die Allylprotonen in I, II und III verschiedene Umgebungen haben, wurde erwartet, daß bei Tieftemperatur-NMR-Analyse (die Umwandlung von II in III wird dadurch verlangsamt) der Nachweis geführt werden könnte.

Die genannten Autoren haben einen 100-MHz-Apparat benutzt und hauptsächlich in $DCCl_3$ gemessen. Wir hatten nur ein A-60-Gerät zur Verfügung. Vor der Untersuchung haben wir unsere Acetatkomplexe mehrfach fraktioniert umkristallisiert.

Es ist wahrscheinlich, daß die Komplextypen-C nur in der Form II vorkommen, da die Alkylreste am C_2-Atom des Allylsystems viel Raum einnehmen. Aus den NMR-Spektren kann man sehen, daß bei tiefer Temperatur keine neuen Signale entstanden sind, d.h. Form II klappt nicht um (Form III wird überhaupt nicht gebildet).

Die Untersuchungen von Komplextypen A und B zeigen, daß in den NMR-Spektren neue breite Peaks entstanden sind. Sie sind aber nicht scharf genug um quantitative Aussagen zu erlauben.

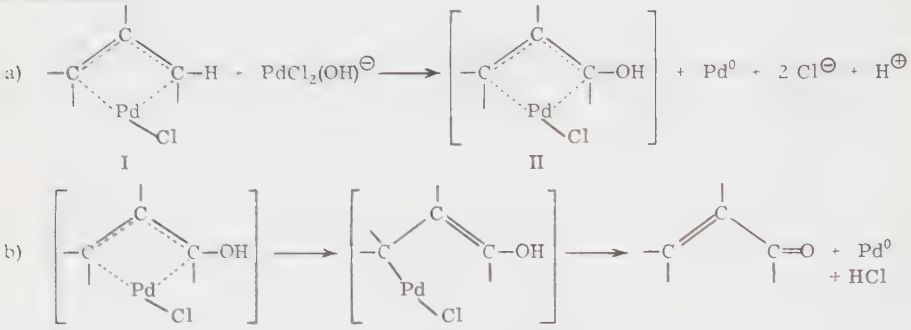
7. Oxidation von π-Allyl-Komplexen

Über den Mechanismus der Allyloxidation ist noch nichts bekannt. Sicherlich spielen $OH^{\ominus}$ bzw. $OAc^{\ominus}$ als nucleophile Agentien eine Rolle, da in "gepufferter" bzw. OAc^{-}-

haltiger Lösung die Reaktion wesentlich rascher verläuft, allerdings zu schlechteren Ausbeuten an Carbonylverbindungen führen, offenbar, weil die Reaktion häufig auf der Stufe der Alkenyl- oder Allylacetate stehen bleibt.

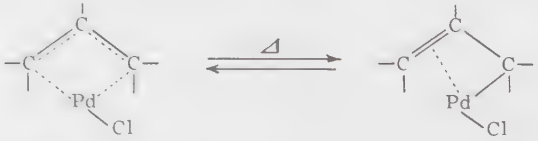
Die folgende Gleichung a soll also nur schematisch die ersten Stufen der Allyloxidation wiedergeben, deren weiterer Verlauf dann etwa nach b vorstellbar wäre.

Schema XVI



Eine der auf Seite 11 in Betracht gezogenen möglichen Ursachen für die "anomale" Allyloxidation kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden: die Isomerisierung der Allylkomplexe im Reaktionsverlauf.

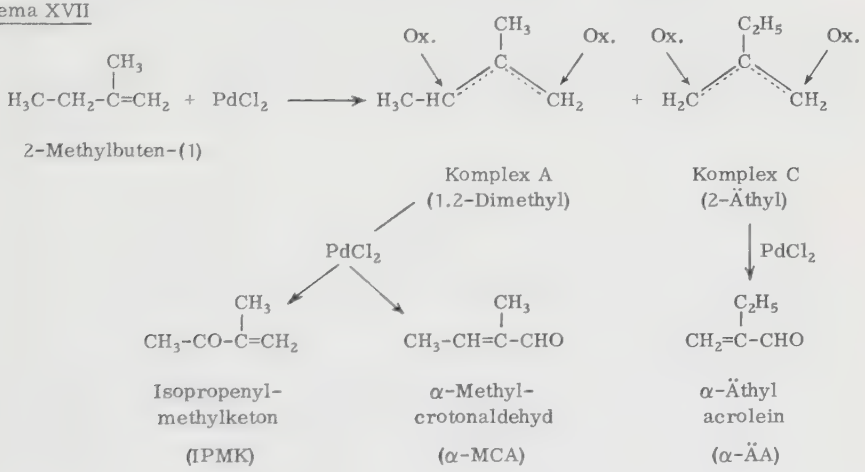
Wir haben die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren vieler Allyl-Komplexe untersucht und dabei niemals Anzeichen für σ,π-Verbindungen gefunden, wie sie Alexander und Mitarbeiter [41] beobachtet haben. Das bedeutet, daß sowohl bei der Durchreaktion des Olefins wie bei der Komplexoxidation die Stufe desjenigen Allylsystems durchlaufen werden muß, aus dem die Bildung der als Produkt beobachteten Carbonylverbindung direkt formulierbar ist. Die Ursache der unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei gepufferter und ungepufferter Oxidation liegt also nicht in der Isomerisierung des "Allyl-Ligand", sondern muß auf der Bildung der Komplextypen A, B und C beruhen.



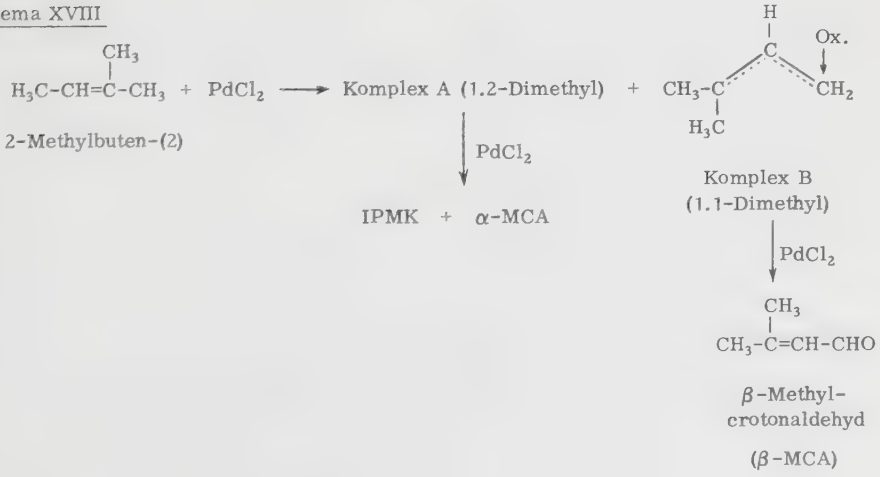
7. A. π-Allylkomplexe aus 2-MB-1 und 2-MB-2

Wie bereits beschrieben, entstehen aus 2-Methylbuten-(1) die Komplextypen A und C, aus 2-Methylbuten-(2) aber die Typen A und B. Nach unseren heutigen Erkenntnissen erfolgt die Allyloxidation ausschließlich am C_1- bzw. C_3-Atom des Allylsystems und nicht am C_2-Atom bzw. an einem zum Allylsystem α-ständigen Kohlenstoffatom. Demnach müssen aus den genannten Komplextypen die folgenden ungesättigten Carbonylverbindungen entstehen:

Schema XVII



Schema XVIII



Eine interessante Allyloxidation tritt auf, wenn sich am C-1 des Allylsystems zwei Alkylgruppen befinden (Komplex B). Als Nebenreaktion wird dann im Allylsystem eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gespalten. Bei der Allyloxidation von Komplex B (1.1-Dimethyl) erhält man neben β-Methylcrotonaldehyd auch Aceton, wahrscheinlich als Produkt der weiteren Oxidation von β-Methylcrotonaldehyd.

Die "anomale" Allyloxidation von H. Christ zeigt sich also als eine ganz normale Allyloxidation der als Nebenprodukt entstehenden und bisher übersehenen Komplexart B. Da diese Komplexart höchstens in 10% Ausbeute bei der π-Allyl-Komplexbildung aus 2-Methylbuten-(2) vorkommt, war diese Tatsache H. Christ entgangen, da er nicht die Möglichkeit der NMR-Analyse hatte.

Die folgende Tabelle enthält alle von uns untersuchten Oxidationen von Allylkomplexen und ihre Ergebnisse.

Tabelle 14

Oxidation der π-Allyl-Komplexe A (1.2-Dimethyl), B (1.1-Dimethyl) und C (2-Äthyl) mit Palladiumacetat in 50proz. Essigsäure bei 100°. Pd^0-Abscheidung immer 100%. Reaktionszeit 4 Stunden.

Versuch Nr.	Komplex-art	Verhält.	Ausbeute (%)	α-MCA (%)	β-MCA (%)	IPMK (%)	α-ÄA (%)
a.) Ungepuffert							
D.1.a.	A	100%	56	63		37	
D.2.a.	A/C	50:50	72	34		13	53
D.3.	A/B	65:35	71	50	30	20	
D.4.	C	100%	84				100
b.) Gepuffert							
D.1.b.	A	100%	44	67		33	
D.5.	A/B x)	92: 8	52	60	15	25	
D.2.b.	A/C	50:50	71	36		10	54
D.6.	C	100%	68				100

x) Leider war es nicht möglich für diesen Versuch ein an Komplex B angereichertes Produkt zu bekommen.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß jeder der Allylkomplexe A, B und C die und nur die aus seiner Konstitution ableitbaren Oxidationsprodukte liefert. Der Vergleich der ungepufferten und gepufferten Oxidation zeigt, daß die gepufferte Umsetzung (die rascher verläuft als die ungepufferte) etwas schlechtere Ausbeuten der Produkte aus A und C ergibt, während der Komplextyp B unter diesen Bedingungen offensichtlich quantitativ in sein Oxidationsprodukt übergeführt wird. Dieses Ergebnis geht zwar in Richtung der von H. Christ getroffenen Feststellung, erklärt aber noch nicht die Tatsache, daß H. Christ bei der gepufferten Reaktion ausschließlich das "anomale" Oxidationsprodukt erhalten hat. Es ist nicht möglich nachträglich eine Erklärung für diesen Befund zu geben. Vermutlich hängt es mit der Arbeitsweise H. Christs zusammen, der durch häufiges Umkristallisieren je nach Löslichkeit die eine oder die andere Substanz rein erhalten hat.

7. B. π-Allyl-Komplexe aus 2-MP-1 und 2-MP-2

Die möglichen Produkte der Allyloxidation der Komplexe A (1-Äthyl-2-methyl), B (1.1.3-Trimethyl) und C (2-n-Propyl) gehen aus folgendem Schema hervor (s. S. 42).

Die Ausbeuten an Pd^0 bzw. DNP-Hydrazon sind im Vergleich zur Buten-Reihe niedriger. Da wir die Temperatur nicht erhöhen konnten, haben wir die Reaktionszeit verlängert, aber auch dadurch keine Erhöhung der DNP-Hydrazon-Ausbeuten erreicht.

Komplextyp A ist gegenüber der Oxidation mit Pd(II) besonders stabil. Komplex B und besonders C reagieren weit freudiger unter den gleichen Bedingungen. Dies geht aus der Produktverteilung bei der Oxidation von Komplexgemischen hervor. Bei dem Versuch D.8.b. haben wir die Reaktionslösung nach der Allyloxidation untersucht und gefunden, daß fast nur noch Komplex A vorhanden war. Das gleiche war der Fall bei Versuch C.8.a.

Schema XIX

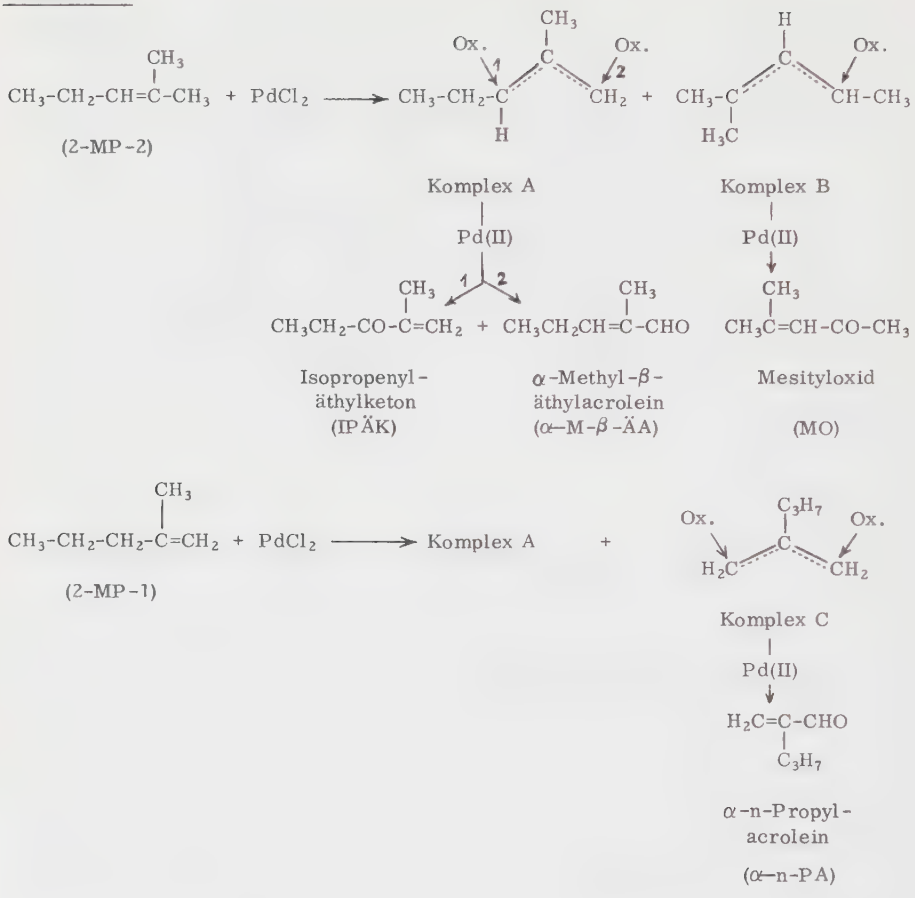

CH3-CH2-CH=C-CH3
CH3
PdCl2
(2-MP-2)
Ox.
Ox.
CH3-CH2-C
CH2
H
CH3-C
CH-CH3
H3C
Komplex A
Pd(II)
CH3CH2-CO-C=CH2
CH3CH2CH=C-CHO
Komplex B
CH3C=CH-CO-CH3
Isopropenyl-äthylketon (IPÄK)
α-Methyl-β-äthylacrolein (α-M-β-ÄA)
Mesityloxid (MO)
CH3-CH2-CH2-C=CH2
(2-MP-1)
Komplex A
C3H7
H2C
CH2
Komplex C
H2C=C-CHO
α-n-Propyl-acrolein (α-n-PA)

Tabelle 15

Oxidation der π-Allyl-Komplexe A (1-Äthyl-2-methyl), B (1.1.3-Trimethyl) und C (2-n-Propyl) mit Pd(II) in 50proz. Essigsäure bei 100^0. Reaktionszeit 6 Stunden

Versuch Nr.	Komplex-art	Verhält.	Pd^0 %	Ausbeute %	α-M-β-ÄA %	MO %	IPÄK %	α-n-PA %
1.) $PdCl_2$-Oxidation								
a) Ungepuffert								
D.7.a.	A/B	89 : 11	38	9		53	47	
b) Gepuffert								
D.7.b.	A/B	89 : 11	31	6		74	26	
2.) $Pd(OAc)_2$-Oxidation								
a) Ungepuffert								
D.7.c.	A	100%	92	42	63		37	
D.8.a.	A/B	79 : 21	91	39		69	31	
D.9.a.	A/C	70 : 30	92	63	52		48	
D.10	C	100%	86	79				100
b) Gepuffert								
D.7.d.	A	100%	94	46	82		18	
D.8.b.	A/B	70 : 30	100	35		84	16	
D.9.b.	A/C	50 : 50	96	65	38		62	

Beim Vergleichen von Palladiumchlorid und Palladiumacetat als Oxidationsmittel ergibt sich, daß letzteres das weitaus bessere Oxidanz darstellt. Im übrigen wird der im vorhergehenden Kapitel erhobene Befund bestätigt, daß unter allen Bedingungen aus den Komplextypen A, B und C nur immer die konstitutionell zugehörigen Oxidationsprodukte entstehen. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit einerseits von α-M-β-ÄA und MO, andererseits IPÄK und α-n-PA eine quantitative Erfassung jeder einzelnen Komponente nicht möglich ist.

7. C. π-Allyl-Komplexe aus 2-MH-1 und 2-MH-2

Unsere Versuche haben gezeigt, daß diese aus 2-Methylhexen-(1) bzw. 2-Methylhexen-(2) entstehenden Allylkomplexe äußerst stabil gegenüber Pd(II)-Oxidation sind. Nach vier-

stündiger Umsetzung waren keine Carbonylverbindungen nachweisbar. In der Reaktionslösung wurden die entsprechenden Allylkomplexe zurückgewonnen.

8. Durchreaktion 2. Art

Bei der Durchreaktion 2. Art werden Olefine und Pd(II)-chlorid im Verhältnis 1:2 umgesetzt, so daß über π-Olefin-Komplex und π-Allyl-Komplex α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen entstehen.

Gleichung 3

$$2\ PdCl_2 + 2\ C_nH_{2n} \longrightarrow (C_nH_{2n} \cdot PdCl_2)_2$$

$$(C_nH_{2n} \cdot PdCl_2)_2 \longrightarrow (C_nH_{2n-1} \cdot PdCl)_2 + 2\ HCl$$

$$(C_nH_{2n-1} \cdot PdCl)_2 + 2\ PdCl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ C_nH_{2n-2}O + 4\ Pd^0 + 6\ HCl$$

$$2\ C_nH_{2n} + 4\ PdCl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ C_nH_{2n-2} + 4\ Pd^0 + 8\ HCl$$

A. Durchreaktion 2. Art von 2-MB-1, 2-MB-2 und 3-MB-1

Bei der Durchreaktion der Methylbutene mit Palladiumchlorid bzw. Palladiumacetat in ungepufferter oder gepufferter 50proz. Essigsäure ergaben sich sehr verwickelte Verhältnisse, die aber - soweit ersichtlich - mit unserer dargelegten Auffassung übereinstimmen. Die gegenüber der Menge des abgeschiedenen Pd^0 meist sehr geringen Ausbeuten an Carbonylverbindungen lassen schließen, daß viele andere Reaktionen ebenfalls ablaufen (vor allem in $OAc^{\ominus}$-haltiger Lösung). Weiterhin kompliziert wird die Sachlage dadurch, daß zwar der qualitative Nachweis der einzelnen Carbonyl-dinitrophenylhydrazone durch NMR im Gemisch der Reaktionsprodukte möglich war, nicht aber die Gehaltsbestimmung.

Tabelle 16

Durchreaktion 2. Art von 2-MB-1, 2-MB-2 und 3-MB-1. Alle Reaktionen werden in 50proz. Essigsäure meistens bei 100° durchgeführt

Versuch Nr.	Verhält. Olefin/Pd	Temp. °C	Rktzeit.	Pd° %	Ausb. %	α-MCA %	β-MCA %	IPMK %	α-ÄA %	
1.) 2-MB-1										
A) Palladiumchlorid (ungepuffert)										
F.1.a.	1 : 2	Z.T.	7 Tage	50	10	34	8		58	
F.1.c.	1 : 1	100	1 Stde.	62	22	54			46	
B) Palladiumchlorid (gepuffert)										
F.1.c.2	1 : 1	100	1 Stde.	100	7	60			40	
C) Palladiumacetat und Natriumchlorid (ungepuffert)										
F.1.b.	1 : 2	Z.T.	15 Stdn.	44	14	45			55	
F.1.d.	1 : 1	100	2 Stdn.	100	5		100			
F.1.e.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	15	63			37	
D) Palladiumacetat und Natriumchlorid (gepuffert)										
F.1.f.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	3	63			37	
2.) 2-MB-2										
A) Palladiumchlorid (ungepuffert)										
F.2.a.	1 : 2	100	1 Stde.	66	15	60		40		
B) Palladiumchlorid (gepuffert)										
F.2.e.	1 : 2	100	3 Stdn.	82	6	85		15		
C) Palladiumacetat und Natriumchlorid (ungepuffert)										
F.2.b.	1 : 1	100	4 Stdn.	100	6	25	60	15		
F.2.c.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	20	53		47		
D) Palladiumacetat und Natriumchlorid (gepuffert)										
F.2.d.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	7	10	80	10		
3.) 3-MB-1										
A) Palladiumacetat und Natriumchlorid (ungepuffert)										
F.3.a.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	4					100 (MIPK)
B) Palladiumacetat und Natriumchlorid (gepuffert)										
F.3.b.	1 : 2	100	2 Stdn.	100	14					100 (MIPK)

MIPK = Methylisopropylketon

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß bei der Durchreaktion 2. Art mit 2-MB-1 alle Verbindungen erhalten werden, die aus Komplex A und C zu erwarten sind. Zusätzlich isomerisiert sich das 2-MB-1 teilweise zu 2-MB-2, das dann auch β-MCA liefert.

Setzt man ein Molverhältnis von 1 : 1 (Pd(II) : Olefin) ein, so sollte man erwarten, daß zwar die Allyl-Komplexbildung in guter Ausbeute vor sich geht, dann aber keine Komplexoxidation eintritt, da ja kein überschüssiges Pd(II) vorhanden ist. Statt dessen erhalten wir β-MCA. Dies kann nur so gedeutet werden, daß eine thermische Zersetzung der Allylkomplexe stattgefunden hat. Sonst entstehen die zu erwartenden ungesättigten Verbindungen.

Aus 2-MB-2 werden alle Endprodukte erhalten, die ausschließlich nur aus Komplex A und B zu erwarten sind. Es tritt also keine Isomerisierung auf, d.h. die Durchreaktion 2. Art läuft so schnell ab, daß die Isomerisierung von 2-MB-2 zu den thermodynamisch-möglichen Isomeren nicht zur Wirkung kommt.

3-MB-1 liefert bei der Allyl-Komplexbildung in Eisessig die Komplexe A und B in relativer guter Ausbeute. Unter den Bedingungen der Durchreaktion 2. Art in 50proz. Essigsäure läuft die "Wacker-Oxidation" so schnell ab, daß π-Allyl-Komplexbildung und die entsprechende Allyloxidation nicht zum Tragen kommen. Wir erhielten ausschließlich Methylisopropylketon (MIPK), wobei die Ausbeute der gepufferten Durchreaktion die der ungepufferten mehrfach übersteigt.

B. Durchreaktion 2. Art mit 2-MP-1 und 2-MP-2

Bei diesen Durchreaktionen 2. Art mußte bei der Destillation unter Vakuum gearbeitet werden, da die Siedepunkte aller Endprodukte über 100^0 liegen. Sonst wurden gleiche Reaktionsbedingungen wie bei der Buten-Reihe angewendet.

Tabelle 17

Durchreaktion 2. Art mit 2-MP-1 und 2-MP-2 in 50proz. Essigsäure bei 100°. Palladiumacetat und Natriumchlorid wurden eingesetzt. Das Verhältnis Olefin zu Pd(II) betrug 1 : 2. Reaktionszeit war 5 Stunden

Versuch Nr.	Pd^0	Ausb.	α-M-β-ÄA	MO	IPÄK	α-n-PA
1.) 2-MP-1 (ungepuffert)						
F.4.a.	24%	15%		52%		48%
2.) 2-MP-1 (gepuffert)						
F.4.b.	55%	6%		56%		44%
3.) 2-Methylpenten(2) (ungepuffert)						
F.5.a.	94%	15%		86%	20%	
4.) 2-Methylpenten-(2) (gepuffert)						
F.5.c.	92%	8%		80%	20%	

Hier entsteht, analog dem 2-Methylbuten-(1), aus 2-Methylpenten-(1) zusätzlich zu den zu erwartenden Endprodukten auch Mesityloxid (MO), das nur aus Komplex B (1.1.3-Trimethyl) über 2-Methylpenten-(2) gebildet worden sein kann. Also tritt auch hier eine Isomerisierung auf.

Wie man sieht, hat niemals eine Abscheidung von 100% Pd^0 stattgefunden. Da die π-Allyl-Komplexe der Methylpenten-Reihe im Vergleich zu denen der Methylbuten-Reihe erheblich stabiler sind, reagieren sie nicht vollständig. Meist wird eine erhebliche Menge an Allylkomplex nach der Reaktion zurückgewonnen. Dadurch wird die Ausbeute an Endprodukt entsprechend erniedrigt.

Die Umsetzung von 2-Methylpenten-(2) mit Pd(II)-acetat und NaCl in gepufferter Lösung liefert sowohl für das Mol-Verhältnis Olefin : Pd(II) von 1 : 2 wie auch von 1 : 1 die gleiche Produktverteilung, wobei allerdings die Ausbeute auf die Hälfte zurückgeht. Dies muß so verstanden werden, daß es in der Methylpenten-Reihe keine thermische Zersetzung der Allylkomplexe gibt. Die geringere Ausbeute können wir nur so erklären, daß die Hälfte von Pd(II) mit dem Olefin den Allylkomplex bildet, der dann von der anderen Hälfte des Pd(II) oxidiert wird.

Sonst entstehen nur diejenigen α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen, die aus den entsprechenden Komplextypen zu erwarten sind.

9. Zusammenfassung

Die nähere Untersuchung der von H. Christ entdeckten sogenannten "anomalen" Allyloxidation von an der Doppelbindung verzweigten Olefinen oder deren Allylkomplexen hat zu der Erkenntnis geführt, daß die Bildung der Allylkomplexe durchaus nicht so einheitlich verläuft, wie bisher angenommen wurde, sondern daß nahezu immer alle aus einer bestimmten Vorstellung der Allyl-Komplexbildung ableitbaren Komplexe entstehen, und zwar nicht immer in einem konstanten Mengenverhältnis, sondern abhängig von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittel und Lösungszusätzen. Die beobachteten Anomalien der Oxidation gehen dann auf die bevorzugte Bildung eines (manchmal auch mehrerer) Allylkomplexe zurück. Es wurde kein einziger Fall einer Isomerisierung von Allylkomplexen beobachtet. Jeder Allylkomplex liefert immer diejenigen Oxidationsprodukte, die durch den Angriff des Oxidationsmittels auf C-1 und/oder C-3 des Allylsystems entstehen können.

Die Identifizierung von Gemischen verschiedener Allylkomplexe erfolgte durch ihre NMR-Spektren, ebenso die Identifizierung von Gemischen der Dinitrophenylhydrazone der entstandenen Carbonylverbindungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Allgemeine Vorschriften

1. Darstellung von Palladium(II)-acetat

Das Palladiumacetat wird nach der Methode von Stephenson [59] hergestellt. Unter allen Umständen ist auf die vollständige Entfernung des Stickoxids zu achten. 10 g Palladium, 250 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salpetersäure befinden sich in einem mit Magnetrührer und Thermostat versehenen Dreihalskolben, der über ein Ölbad beheizt wird. Unter Rückfluß wird solange zum Sieden erhitzt (115-118°), bis kein Stickoxid mehr entweicht (etwa zwei Tage). Nach der Reaktion muß noch etwas Metall in der Lösung vorhanden sein. Wenn nicht, dann wird noch etwas Palladium zugegeben und es wird beobachtet, ob die rotbraunen Dämpfe wieder entstehen. Ist dies nicht der Fall, dann ist die Reaktion zu Ende. Die noch heiße Lösung wird vom Rückstand durch Filtration abgetrennt und dann gekühlt. Dabei fällt die Hauptmenge an Palladiumacetat kristallisiert aus. Durch Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer kann das restliche Salz erhalten werden. Es wird aus Benzol/Eisessig (1 : 1) umkristallisiert. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Es war nicht möglich eine genau stimmende Analyse zu erhalten.

$C_4H_6O_4Pd$	6.830 mg Substanz: 5.649 mg CO_2, 1.650 mg H_2O, 3.040 mg Rückstand						
(224.5)	Ber.	C	21.39	H	2.70	Pd	47.42
	Gef.	C	22.57	H	2.70	Pd	44.51 (als Rückstand)

Frisch gekaufter Palladiumschwamm reagiert meistens nicht. Dann muß das Metall wie bei der Aufarbeitung von palladiumhaltigen Rückständen zunächst in Königswasser gelöst und mit Hydrazin zu Pulver reduziert werden.

2. Darstellung von Palladium(II)-chlorid

Palladiumchlorid wird nach der Methode dargestellt, die in den Arbeiten von H. Christ [12], H. Dietl [58] bzw. H. Schmid [43] beschrieben ist.

3. Darstellung von Natrium-tetrachloropalladat [60]

Das Palladium wird in HNO_3/HCl (1 : 2) aufgelöst und dann auf dem Dampfbad eingedampft. Der Rückstand wird dreimal mit konz. Salzsäure aufgenommen und bis zur Trockne eingedampft. Das dabei entstandene Palladiumchlorid nimmt man in einer

geringen Menge dest. Wasser auf und gibt unter Erwärmen und gleichzeitigem Rühren Natriumchlorid zu. Die dunkelbraune Lösung wird auf einer Heizplatte bis auf das halbe Volumen konzentriert. Auf dem Dampfbad wird dann zur Trockne gebracht. Das Komplexsalz wird aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

4. Reinheit der eingesetzten Olefine

Alle verwendeten Olefine werden gaschromatographisch als rein befunden. Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer F-20 Fraktometer aufgenommen. Säulenlänge 2 m. Säulenfüllung Kieselgel/β,β-Oxydipropionnitril. Einspritzblocktemperatur 80-130°. Säulentemperatur 40-70°.

5. 2.4-Dinitrophenylhydrazone der Carbonylverbindungen

Alle Carbonylverbindungen werden mit einer 30proz. schwefelsauren 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung als 2.4-Dinitrophenylhydrazone (DNP-Hydrazon) gefällt, da für diese Verbindungen die meisten Vergleichsdaten vorliegen. Die Identifizierung dieser DNP-Hydrazone erfolgt durch NMR-Analyse in d_5-Pyridin bei 80°.

6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von π-Allyl-Komplexen

Die Umsetzung der Olefine erfolgt gewöhnlich entweder in 250 ccm 50proz. Essigsäure oder in der gleichen Menge Eisessig. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung von Palladium abgetrennt, mit destilliertem Wasser verdünnt und viermal mit je 125 ccm Methylenchlorid (oder bis keine gelbe Färbung der Methylenchlorid-Fraktion mehr auftritt) ausgeschüttelt. Die vereinigten Fraktionen werden mindestens viermal mit je 250 ccm dest. Wasser gewaschen (oder bis die Methylenchlorid-Fraktion hellgelb gefärbt ist und kein Palladium mehr ausscheidet). Dann trocknet man diese Fraktion 24 Stunden über Calciumchlorid. Am Rotationsverdampfer wird bis zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt isoliert. Die Trennung und Reinigung der Produkte wird durch Umkristallisieren erzielt. Die Identifizierung erfolgte ausschließlich durch NMR-Untersuchung.

7. Reinigung und Trennung der π-Allyl-Komplexe

Die Reinigung der π-Allyl-Komplexe geschah normalerweise durch Umkristallisation aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln (meistens aus absol. Äthanol oder Heptan).

Die Trennung der isomeren π-Allyl-Komplexe wird am besten durch fraktionierte Umkristallisation erzielt. Andere Trennungsmethoden führten nicht zum Erfolg (die Isomeren zersetzten sich oder der Trenneffekt war unzureichend).

8. Variation der Reaktionsbedingungen

Änderung der Essigsäurekonzentration von 10-90% bei der π-Allyl-Komplexbildung hat gezeigt, daß optimale Ausbeuten sowie die wenigsten Nebenreaktionen bei 50proz. Essigsäure zu erreichen sind.

Temperaturänderung beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit stark. Bei Raumtemperatur dauert die Komplexbildung mindestens vier Tage. Bei 100^0 tritt Komplexzersetzung so weit in den Vordergrund, daß dadurch die Ausbeute zurückgeht. Bei 85^0 erfolgt π-Allyl-Komplexbildung ohne nennenswerte Nebenreaktionen in guter Ausbeute. Die meisten Reaktionen wurden also, wenn nichts anderes vermerkt ist, bei 85^0 durchgeführt.

Bei der Darstellung der Allylkomplexe in Eisessig sind geringe Spuren von H_2O offensichtlich notwendig, da in absol. Eisessig die Ausbeuten beträchtlich absinken. Das gleiche gilt auch für Dioxan und Chloroform.

In gepufferter 50proz. Essigsäure werden bei 85^0 Ausbeuten zwischen 80-90% erzielt, was fast einer Verdoppelung der ursprünglich angegebenen Ausbeuten entspricht.

Temperaturänderung kann auch das Isomerenverhältnis der entstandenen Allyl-Komplexe ändern.

B. Darstellung der π-Allyl-Komplexe

1. Aus 2-Methylbuten-(1)

a. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 2-Methylbuten-(1)
25.0 mMol (4.4 g) Palladiumchlorid

Allgemeine Arbeitsvorschrift in 50proz. Essigsäure bei 85^0. Reaktionsdauer 5 Stunden.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	1.47 g	(55%)
Ausbeute an Rohprodukt:	2.27 g	(40%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 90% Komplex A (1.2-Dimethyl)
10% Komplex C (2-Äthyl)

b. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 2-Methylbuten-(1)
25.0 mMol (4.4 g) Palladiumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Arbeitsvorschrift in 50proz. Essigsäure bei 85°. Reaktionsdauer 5 Stunden.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.64 g	(27%)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.45 g	(69%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 88% Komplex A (1.2-Dimethyl)
12% Komplex C (2-Äthyl)

c. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 2-Methylbuten-(1)
28.5 mMol (6.4 g) Palladiumacetat
56.6 mMol (3.3 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Durchführung: Es wurde bei Raumtemperatur umgesetzt, um festzustellen, ob sich dadurch das Verhältnis der Komplexisomeren ändert. Zunächst löste man das NaOH in 250 ccm 50proz. Essigsäure auf. Nach Zugabe von Palladiumacetat und Natriumchlorid wurde 3 Stunden gerührt, um einen Austausch Acetat gegen Chlorid am Pd(II) zu erzielen. Erst dann wurde das Olefin zugegeben. Reaktionsdauer 98 Stunden. Die Farbe der Reaktionslösung ging allmählich von rotbraun (Olefin-Komplex) in gelb (Allyl-Komplex) über.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.3 g	(10%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.2 g	(88%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 55% Komplex A (1.2-Dimethyl)
45% Komplex C (2-Äthyl)

2. Ansatz:

Durchführung: In diesem Versuch wurde so verfahren, daß alle Ausgangssubstanzen gleichzeitig zu der Essigsäurelösung zugegeben wurden. Reaktionsdauer 5 Stunden. Reaktionstemperatur 85°. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.2 g	(8%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.2 g	(89%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 42% Komplex A (1.2-Dimethyl)
58% Komplex C (2-Äthyl)

d. Ansatz: 10.0 mMol (0.70 g) 2-Methylbuten-(1)
5.7 mMol (1.0 g) Palladiumchlorid
11.3 mMol (0.66 g) Natriumchlorid
11.3 mMol (0.80 g) Natriumhydroxid

Durchführung: In einem mit Einleitungsrohr, Thermostat und Intensivrückflußkühler versehenen 500-ccm-Dreihalskolben befanden sich bei Raumtemperatur die obengenannten Ausgangssubstanzen in Eisessig. Erst nach einstündigem Durchleiten von Stickstoff (gereinigt und getrocknet) wurde das Olefin zugegeben. Nach 98 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, obwohl keine gelbe Farbe in der Lösung aufgetreten war. Die Reaktionslösung wurde vom Palladium getrennt und dann im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Als Rückstand erhielten wir ein orangegelbes Öl. Nach dem Aufnehmen in Methylenchlorid wurde dreimal mit je 200 ccm dest. Wasser gewaschen, 2 Stunden unter Rühren mit Calciumchlorid getrocknet und dann wieder im Vakuum eingeengt. Wir erhielten wieder ein gelbes Öl (Rohprodukt). Beim Aufnehmen in absol. Äthanol und Kühlen mit CO_2/Äthanol entstand ein gelber kristalliner Niederschlag.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.13 g (22%)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.58 g (49%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 71% Komplex A (1.2-Dimethyl)
29% Komplex C (2-Äthyl)

e. Ansatz: 90.8 mMol (7.0 g) 2-Methylbuten-(1)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
113.0 mMol (6.6 g) Natriumchlorid
113.0 mMol (9.3 g) Natriumacetat

Dieser Versuch ist analog Versuch 1.d., nur setzte man statt Palladiumchlorid dessen Acetat ein. Nach Unterbrechung der Reaktion wurde hier die Reaktionslösung mit dest. Wasser verdünnt, von ausgefallenem Pd^0 abgetrennt und dann mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.3 g (6%)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.4 g (11%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 65% Komplex A (1.2-Dimethyl)
35% Komplex C (2-Äthyl)

2. Ansatz:

In einem 500-ccm-Dreihalskolben wurden alle Ausgangssubstanzen außer dem Palladiumsalz in 300 ccm 50proz. Essigsäure auf 85° erhitzt und erst dann wurde das Palladiumacetat zugegeben. Nach 3 Stunden war die Reaktion zu Ende. Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.6 g (13%)

Ausbeute an Rohprodukt: 9.2 g (77%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 52% Komplex A (1.2-Dimethyl)
48% Komplex C (2-Äthyl)

f. Ansatz: 205 mMol (21.6 g) 2-Methylbuten-(1)
17 mMol (3.0 g) Palladiumchlorid
102 mMol (13.7 g) Kupfer(II)-chlorid
220 mMol (18.0 g) Natriumacetat

Alle Ausgangssubstanzen wurden in 450 ccm Eisessig bei 95° unter Stickstoff zur Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden wurde die Lösung vom Rückstand abfiltriert und mit dest. Wasser verdünnt. Der Rückstand wurde gründlich mit Methylenchlorid unter schwachem Erwärmen ausgezogen. Die wäßrige Reaktionslösung schüttelte man mehrmals mit 100 ccm Methylenchlorid aus. Die vereinigten Fraktionen wurden dann mit dest. Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl löste man in absol. Äthanol und kühlte wie üblich.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.17 g (9%)

Ausbeute an Rohprodukt: 3.2 g (90%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 74% Komplex C (2-Äthyl)
26% Komplex A (1.2-Dimethyl)

Wiederholung: 69% Komplex C (2-Äthyl)
31% Komplex A (1.2-Dimethyl)

Das Komplexgemisch wurde aus Heptan umkristallisiert, wobei immer Komplex C in der Mutterlauge angereichert gefunden wurde. Nach viermaliger Umkristallisation erhielten wir die reine Verbindung C. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 133-135°C.

$C_{10}H_{18}Pd_2Cl_2$ Bis-(2-äthyl-π-allyl-palladiumchlorid)

(421.96) 8.335 mg Substanz: 8.726 mg CO_2, 3.050 mg H_2O, 4.073 mg Rückstand

Ber. C 28.46 H 4.30 Pd 50.43

Gef. C 28.57 H 4.09 Pd 48.87 (als Rückstand)

g. Ansatz: 100 mMol (7.0 g) 2-Methylbuten-(1)
100 mMol (17.7 g) Palladiumchlorid
200 mMol (21.2 g) Natriumcarbonat

Bei diesem Versuch wurde nach C. König [28] in Dioxan gearbeitet. Das Palladiumchlorid wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat verrieben und mit einer Lösung des Olefins in 50 ccm reinem Dioxan unter Rühren erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, mit Dioxan nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 1.87 g (71%)
Ausbeute an Rohprodukt: 1.1 g (10%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 94% Komplex A (1.2-Dimethyl)
6% Komplex C (2-Äthyl)

h. Ansatz: 66.3 mMol (4.6 g) 2-Methylbuten-(1)
11.3 mMol (2.0 g) Palladiumchlorid
94.3 mMol (10.0 g) Natriumcarbonat

Bei diesem Versuch wurde nach Ketley und Braatz [25] in äthanolfreiem Chloroform 5 Stunden bei 25^0 umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde vom Rückstand filtriert, mit Chloroform nachgewaschen und dann die vereinigten Lösungen im Vakuum eingedampft. Ein Öl blieb zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.39 g (33%)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.86 g (36%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 70% Komplex A (1.2-Dimethyl)
30% Komplex C (2-Äthyl)

i. Ansatz: 56.5 mMol (4.0 g) 2-Methylbuten-(1)
5.7 mMol (1.3 g) Palladiumacetat
44.9 mMol (6.0 g) Kupfer(II)-chlorid
36.5 mMol (3.0 g) Natriumacetat

Die Durchführung verlief analog Versuch 1.f.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.14 g (23%)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.48 g (40%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 8) 32% Komplex A (1.2-Dimethyl)
68% Komplex C (2-Äthyl)

2. Aus 2-Methylbuten-(2)

a. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 2-Methylbuten-(2)
25.0 mMol (4.4 g) Palladiumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Die Umsetzung von 2-Methylbuten-(2) mit Palladiumchlorid erfolgte nach unserer neuen Methode in gepufferter 50proz. Essigsäure bei 85° mit einer Reaktionszeit von 5 Stunden. Die Aufarbeitung wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.75 g	(28%)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.64 g	(69%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 95% Komplex A (1.2-Dimethyl)
5% Komplex B (1.1-Dimethyl)

b. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 2-Methylbuten-(2)
28.5 mMol (6.4 g) Palladiumacetat
56.6 mMol (3.3 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Diese Umsetzung verlief 98 Stunden bei Raumtemperatur. Ein Teil des π-Allyl-Komplexes fiel am Kolbenrand während der Reaktion aus. Nach der allgemeinen Aufarbeitung erhielten wir ein Rohprodukt, das noch unumgesetztes Palladiumacetat enthielt. Die Rohausbeute betrug 5.2 g (87%). Erst nach mehrfacher Umkristallisation erhielten wir eine reine Verbindung.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.3 g	(11%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.1 g	(69%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 92% Komplex A (1.2-Dimethyl)
8% Komplex B (1.1-Dimethyl)

Eine Wiederholung dieses Versuchs bei 85° und Zugabe des Palladiumacetats erst zur heißen Reaktionslösung war nach 5 Stunden zu Ende und ergab keine wesentlichen Abweichungen des Resultats.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.3 g	(11%)
Ausbeute an Rohprodukt:	5.3 g	(88%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 91% Komplex A (1.2-Dimethyl)
9% Komplex B (1.1-Dimethyl)

Durch wiederholtes Kristallisieren dieses Komplexgemisches aus Heptan wurde der Komplex B in der Mutterlauge angereichert. Dieses angereicherte Gemisch kristallisierte aber nicht, sondern bildete ein gelbes Öl. Sein NMR-Spektrum zeigt an, daß es etwa 65% Komplex A und 35% Komplex B enthält (NMR-Abbildung 4).

c. Ansatz: 15.7 mMol (1.1 g) 2-Methylbuten-(2)
6.7 mMol (1.5 g) Palladiumacetat
17.0 mMol (1.0 g) Natriumchlorid
17.0 mMol (1.2 g) Natriumacetat

Diese Umsetzung wurde unter Stickstoff durchgeführt und dauerte 21 Stunden bei 85°. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.11 g (15%)
Ausbeute an Rohprodukt: 2.8 g (80%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 95% Komplex A (1.2-Dimethyl)
5% Komplex B (1.1-Dimethyl)

Eine Wiederholung dieses Versuchs bei Raumtemperatur brachte nach 98 Stunden folgende Ergebnisse:

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.16 g (22%)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.75 g (53%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 93% Komplex A (1.2-Dimethyl)
7% Komplex B (1.1-Dimethyl)

3. Aus 3-Methylbuten-(1)

a. Ansatz: 205 mMol (21.6 ccm) 3-Methylbuten-(1)
17 mMol (3.0 g) Palladiumchlorid
102 mMol (13.7 g) Kupfer(II)-chlorid
220 mMol (18.0 g) Natriumacetat

Dieser Versuch verlief analog Versuch 1.f. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.11 g (8%)
Ausbeute an Rohprodukt: 2.8 g (74%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 92% Komplex A (1.2-Dimethyl)
8% Komplex B (1.1-Dimethyl)

b. Ansatz: 81.3 mMol (5.7 g) 3-Methylbuten-(1)
45.8 mMol (8.1 g) Palladiumacetat
91.2 mMol (5.3 g) Natriumchlorid
91.2 mMol (7.5 g) Natriumacetat

Die genannten Ausgangssubstanzen wurden in 300 ccm Eisessig bei 40^0 unter Stickstoff 32 Stunden lang umgesetzt. Nach Verdünnung der Reaktionslösung mit dest. Wasser, Ausschütteln mit Methylenchlorid, Waschen der organischen Phase mit dest. Wasser und Trocknen über Calciumchlorid wurde eingeengt, wobei man ein Öl erhielt. Es wurde in absol. Äthanol aufgenommen und gekühlt. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.49 g (10%)
Ausbeute an Rohprodukt: 4.8 g (50%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 95% Komplex A (1.2-Dimethyl)
5% Komplex B (1.1-Dimethyl)

Die Reaktion wurde nicht zu Ende geführt, darum liegt die Ausbeute so niedrig.

c. Ansatz: 100 mMol (7.0 g) 3-Methylbuten-(1)
57 mMol (10.0 g) Palladiumchlorid
113 mMol (6.6 g) Natriumchlorid
113 mMol (9.3 g) Natriumacetat

Wiederholung von 3.b. Die Umsetzung wurde bei 85^0 7 Stunden lang durchgeführt.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.96 g (16%)
Ausbeute an Rohprodukt: 8.9 g (74%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 94% Komplex A (1.2-Dimethyl)
6% Komplex B (1.1-Dimethyl)

d. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 3-Methylbuten-(1)
28.5 mMol (6.4 g) Palladiumacetat
56.6 mMol (3.3 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Die Ausgangssubstanzen wurden in 250 ccm 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur 98 Stunden umgesetzt. Nach der schon besprochenen allgemeinen Aufarbeitung erhielt man nur 680 mg Rohprodukt entsprechend 11%.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 2.14 g (71%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.68 g (11%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 92% Komplex A (1.2-Dimethyl)

8% Komplex B (1.1-Dimethyl)

2. Ansatz:

Der 2. Ansatz wurde bei 85^0 durchgeführt, sonst glich dieser Versuch dem 1. Ansatz.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 1.9 g (63%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.9 g (14%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 95% Komplex A (1.2-Dimethyl)

5% Komplex B (1.1-Dimethyl)

e. Ansatz: 49.9 mMol (3.5 g) 3-Methylbuten-(1)

25.0 mMol (4.4 g) Palladiumchlorid

Das Olefin wurde in 50proz. Essigsäure 5 Stunden lang bei 85^0 mit Palladiumchlorid umgesetzt.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 1.9 g (72%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.95 g (18%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 3 und 4) 89% Komplex A (1.2-Dimethyl)

11% Komplex B (1.1-Dimethyl)

4. Aus 2.3-Dimethylbuten-(1)

Ansatz: 22.3 mMol (1.9 g) 2.3-Dimethylbuten-(1)

22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat

44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid

87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Das Olefin wurde in gepufferter 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war schon nach 72 Stunden zu Ende.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.09 g (4%)

Ausbeute an Rohprodukt: 4.57 g (92%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 7 und 11) 69% Komplex C (2-Isopropyl)

31% Komplex B (1.1.2-Trimethyl)

Schmelzpunkt von Komplex C (2-Isopropyl): $166-168^0$

$C_{12}H_{22}Pd_2Cl_2$ Bis-(2-isopropyl-π-allyl-palladiumchlorid)

(450) 7.079 mg Substanz: 3.090 mg CO_2, 8.315 mg H_2O, 3.108 mg Rückstand

Ber. C 32.02 H 4.93 Pd 47.29

Gef. C 32.06 H 4.88 Pd 43.91 (als Rückstand)

5. Aus 3.3-Dimethylbuten-(1)

Ansatz: 22.3 mMol (3.8 ccm) 3.3-Dimethylbuten-(1)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

In 250 ccm 50proz. Essigsäure wurden die Ausgangssubstanzen bei Raumtemperatur 5 Tage lang stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 2.02 g (85 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.13 g (3 %)

NMR-Analyse: Das Spektrum deutet auf einen π-Allyl-Komplex, der einem Dimerisierungsprodukt des 3.3-Dimethylbuten-(1) entstammen muß.

6. Aus 2-Methylpenten-(1)

a. Ansatz: 78.6 mMol (6.6 g) 2-Methylpenten-(1)
44.5 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Nach der allgemeinen Vorschrift ließ man bei Raumtemperatur in Eisessig 72 Stunden lang reagieren.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.35 g (7 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 5.68 g (57 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2, 5 und 9) 77% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
9% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)
14% Komplex C (2-n-Propyl)

b. Ansatz: 78.6 mMol (6.6 g) 2-Methylpenten-(1)
44.5 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Dieser Versuch verlief analog Versuch 6.a., nur wurde hier bei 70^0 eine halbe Stunde lang umgesetzt.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.2 g (4%)

Ausbeute an Rohprodukt; 5.5 g (55%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2, 5 und 9) 67% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
3% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)
30% Komplex C (2-n-Propyl)

c. Ansatz: 78.6 mMol (6.6 g) 2-Methylpenten-(1)
44.5 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
100.0 mMol (4.0 g) Natriumhydroxid

In 300 ccm 50proz. Essigsäure wurden die Ausgangssubstanzen bei 60^0 3 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Das Palladiumacetat wurde erst zugegeben, nachdem die Reaktionslösung 60^0 erreicht hatte.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.7 g (14%)

Ausbeute an Rohprodukt; 8.5 g (85%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2, 5 und 9) 50% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
1% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)
49% Komplex C (2-n-Propyl)

d. Ansatz: 78.6 mMol (6.6 g) 2-Methylpenten-(1)
44.5 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief 98 Stunden bei Raumtemperatur.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.1 g (4%)

Ausbeute an Rohprodukt: 4.4 g (88%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 9) 68% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
32% Komplex C (2-n-Propyl)

e. Ansatz: 67.7 mMol (5.7 g) 2-Methylpenten-(1)
101.7 mMol (13.7 g) Kupfer(II)-chlorid
16.9 mMol (3.0 g) Palladiumchlorid
219.6 mMol (18.0 g) Natriumacetat

In 600 ccm Eisessig wurden die Ausgangssubstanzen unter Stickstoff bei 95° 3 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand mit einer G 4-Fritte von der Reaktionslösung abgetrennt. Der Rückstand wurde zunächst mit Methylenchlorid mehrmals ausgewaschen, um den gesamten Komplex zu erfassen. Diese Waschlösung wurde zu der Reaktionslösung gegeben. Der Rückstand wurde dann mit 1 Liter dest. Wasser, anschließend mit konz. Ammoniak ausgelaugt. Zurück blieb Pd^0. Die Reaktionslösung wurde mit dest. Wasser auf die Hälfte verdünnt und dann dreimal mit je 250 ccm Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchlorid-Fraktionen wurden mit dest. Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingeengt.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.16 g (11%)

Ausbeute an Rohprodukt: 5.9 g (77%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 9) 85% Komplex C (2-n-Propyl)
15% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absol. Heptan wurde der reine Komplex C erhalten. Schmp. 139-140.5°

$C_{12}H_{22}Pd_2Cl_2$ Bis-(2-n-propyl-π-allyl-palladiumchlorid)
(450) 5.700 mg Substanz: 2.490 mg H_2O, 6.660 mg CO_2, 2.610 mg Rückstand

Ber. C 32.00 H 4.94 Pd 47.30

Gef. C 31.89 H 4.89 Pd 45.79 (als Rückstand)

7. Aus 2-Methylpenten-(2)

a. Ansatz: 14.2 mMol (1.2 g) 2-Methylpenten-(2)
14.2 mMol (2.5 g) Palladiumchlorid

Das Olefin wurde mit Palladiumchlorid 3 Stunden lang in 50proz. Essigsäure bei 85° umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde nach der allgemeinen Aufarbeitungsvorschrift fortgefahren.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.4 g (27%)

Ausbeute an Rohprodukt: 2.1 g (66%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 78% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
22% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

b. Ansatz: 44.6 mMol (3.3 g) 2-Methylpenten-2
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Man ließ die Ausgangssubstanzen 2 Tage lang bei Raumtemperatur in 50proz. Essigsäure stehen. Es folgte dann die allgemeine Aufarbeitung.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.72 g (15 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 8.3 g (83 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 73% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
27% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

2. Ansatz: 22.3 mMol (1.7 g) 2-Methylpenten-(2)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid

Dieser Versuch verlief analog zum 1. Ansatz, nur ließ man die Reaktion 98 Stunden lang laufen.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.25 g (11 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 4.35 g (87 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 71% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
29% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

c. Ansatz: 78.6 mMol (6.6 g) 2-Methylpenten-(2)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief bei Raumtemperatur 48 Stunden lang. Nach beendeter Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.45 g (10 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 8.5 g (85 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 73% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
27% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

d. Ansatz: 44.6 mMol (3.3 g) 2-Methylpenten-(2)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Zu der Reaktionslösung wurde erst bei 80^0 das Palladiumacetat zugegeben. Nach drei Stunden war die Umsetzung zu Ende. Aufarbeitung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.67 g (14%)

Ausbeute an Rohprodukt: 6.92 g (69%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 80% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

20% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

2. Ansatz: 22.3 mMol (1.7 g) 2-Methylpenten-(2)

22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat

44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid

87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief analog dem 1. Ansatz, nur wurden hier alle Ausgangssubstanzen gleichzeitig zugegeben. Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.2 g (8%)

Ausbeute an Rohprodukt: 4.3 g (86%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 82% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

18% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

e. Ansatz: 25.0 mMol (2.1 g) 2-Methylpenten-(2)

14.1 mMol (2.5 g) Palladiumchlorid

28.3 mMol (1.7 g) Natriumchlorid

28.3 mMol (2.3 g) Natriumacetat

Dieser Versuch wurde bei 90^0 in Eisessig durchgeführt. Reaktionsdauer war 2 Stunden. Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.3 g (20%)

Ausbeute an Rohprodukt: 1.97 g (62%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 75% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

25% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

2. Ansatz: 14.2 mMol (0.8 g) 2-Methylpenten-(2)

14.2 mMol (2.5 g) Palladiumchlorid

28.3 mMol (1.7 g) Natriumchlorid

28.3 mMol (2.3 g) Natriumacetat

Dieser Versuch verlief analog dem 1. Ansatz.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.4 g	(27%)
Ausbeute an Rohprodukt:	2.2 g	(67%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 72% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
28% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

8. Aus 4-Methylpenten-(1)

a. Ansatz: 100.0 mMol (8.6 g) 4-Methylpenten-(1)
56.6 mMol (12.7 g) Palladiumacetat
102.0 mMol (6.6 g) Natriumchlorid
102.0 mMol (7.9 g) Natriumacetat

Die Mischung wurde in 350 ccm Eisessig unter Stickstoff 3 Stunden lang auf 95° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde vom Rückstand abfiltriert und dieser mit Methylenchlorid ausgelaugt. Die vereinigten Methylenchlorid-Fraktionen wurden mit dest. Wasser mehrmals gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und dann eingeengt.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	3.45 g	(58%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.7 g	(37%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 79% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
21% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)

9. Aus 4-Methylpenten-(2)

a. Ansatz: 25.0 mMol (2.1 g) 4-Methylpenten-(2)
28.5 mMol (1.7 g) Natriumchlorid
14.0 mMol (2.5 g) Palladiumchlorid
28.5 mMol (2.3 g) Natriumacetat

Dieser Versuch wurde in 300 ccm Eisessig unter Stickstoff bei 95° 3 Stunden lang durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.3 g	(20%)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.6 g	(50%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 70% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
20% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)
10% Bis-(1-isopropyl-π-allyl-PdCl)

b. Ansatz: 50.0 mMol (4.2 g) 4-Methylpenten-(2)
28.3 mMol (6.4 g) Palladiumacetat
56.6 mMol (3.3 g) Natriumchlorid
100.0 mMol (4.0 g) Natriumhydroxid

In 250 ccm 50proz. Essigsäure wurden die Ausgangssubstanzen bei 85° zur Reaktion gebracht. Nach 5 Stunden war die Reaktion zu Ende. Nach der allgemeinen Aufarbeitung erhielten wir ein gelbes Öl. Es war unmöglich, dieses Öl zu kristallisieren.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	1.9 g	(63%)
Ausbeute an Rohprodukt:	2.0 g	(31%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 2 und 5) 69% Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
23% Komplex B (1.1.3-Trimethyl)
8% Bis-(1-isopropyl-π-allyl-PdCl).

10. Aus cis-2-Buten und trans-2-Buten

a. Ansatz: 44.6 mMol (2.5 g) cis-2-Buten
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.0 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

In 250 ccm Eisessig wurden die Ausgangssubstanzen bei 85° 2 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung verlief nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.7 g	(58%)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.2 g	(37%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 12) 100% bis-(1-methyl-π-allyl-PdCl)
Schmp. 128-130°

b. Ansatz: Wie bei a.

Diese Reaktion verlief analog Ansatz a. Als Olefin setzte man trans-2-Buten ein.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.9 g	(61%)
Ausbeute an Rohprodukt:	2.7 g	(31%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 12) 100% Bis-(1-methyl-π-allyl-PdCl)

11. Aus cis-2-Penten und trans-2-Penten

a. Ansatz: 44.6 mMol (3.1 g) cis-2-Penten
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
178.4 mMol (10.4 g) Natriumchlorid

In 250 ccm Eisessig wurden die Ausgangssubstanzen bei 85° 2 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung verlief nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.7 g	(58 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.4 g	(36 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 13) 15% Bis-(1-äthyl-π-allyl-PdCl)
85% Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl)

b. Ansatz: Wie bei a.

Diese Reaktion verlief analog Ansatz a. Als Olefin setzte man trans-2-Penten ein.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.9 g	(62 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.2 g	(35 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 14) 22% anti-Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl)
66% syn-Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl)
12% syn-Bis-(1-äthyl-π-allyl-PdCl)

12. Aus 2-Methylhexen-(1)

a. Ansatz: 22.3 mMol (2.2 g) 2-Methylhexen-(1)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

In 250 ccm 50proz. Essigsäure wurden die Ausgangssubstanzen bei Raumtemperatur 98 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung verlief nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.15 g	(6 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.45 g	(89 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 1, 6 und 10) 48% Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl)
13% Komplex B (1.1-Dimethyl-3-äthyl)
39% Komplex C (2-n-Butyl)

b. Ansatz: 22.3 mMol (2.2 g) 2-Methylhexen-(1)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief analog 12.a., nur wurde hier 5 Stunden lang bei 85° umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.19 g	(8%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.61 g	(92%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 1, 6 und 10) 52% Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl)
5% Komplex B (1.1-Dimethyl-3-äthyl)
43% Komplex C (2-n-Butyl)

13. Aus 2-Methylhexen-(2)

a. Ansatz: 22.3 mMol (2.2 g) 2-Methylhexen-(2)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief analog dem Versuch 12.a. Statt 2-MH-1 setzte man hier 2-MH-2 ein. Die allgemeine Aufarbeitung wurde angewendet.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.3 g	(13%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.4 g	(87%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 1 und 6) 61% Komplex A (1n-Propyl-2-methyl)
39% Komplex B (1.1-Dimethyl-3-äthyl)

b. Ansatz: 22.3 mMol (2.2 g) 2-Methylhexan-(2)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief analog Versuch 13.a., doch wurde 5 Stunden bei 85° umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.35 g	(15%)
Ausbeute an Rohprodukt:	4.21 g	(84%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 1 und 6) 66% Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl)
34% Komplex B (1.1-Dimethyl-3-äthyl)

14. Aus 5-Methylhexen-(1)

Ansatz: 100.0 mMol (8.8 g) 5-Methylhexen-(1)
56.6 mMol (12.7 g) Palladiumacetat
113.2 mMol (6.6 g) Natriumchlorid
113.2 mMol (7.9 g) Natriumacetat

In 300 ccm Eisessig wurden die Ausgangssubstanzen unter Stickstoff bei 95° zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer war 3 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgte nach A.6.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	4.23 g	(71 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	3.3 g	(26 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 1, 6 und 10) 50% Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl)
10% Komplex B (1.1-Dimethyl-3-äthyl)
30% Komplex C (2-n-Butyl)

C. Darstellung der Palladiumacetat-π-allyl-Komplexe

1. Aus Komplex A (1.2-Dimethyl)

a. Ansatz: 9.0 mMol (1.5 g) Silberacetat
2.0 mMol (0.8 g) Komplex A (1.2-Dimethyl)

In diesem Versuch wurden die Ausgangssubstanzen in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt.

Diäthyläther	Kp. 35°
Methylenchlorid	Kp. 40°
Aceton	Kp. 56°
Methanol	Kp. 65°
Benzol	Kp. 80°
Eisessig	Kp. 118°

Es wurde jedesmal zum Sieden erhitzt und nach 5 Stunden wurden die Reaktionen unterbrochen. Dann wurde von AgCl bzw. AgOAc abfiltriert. Das Filtrat trocknete man über Calciumchlorid im Dunkeln und engte dann am Rotationsverdampfer ein. Meistens erhielt man als Produkt eine Masse, die teils kristallin, teils ölig war. Kristallisationsversuche schlugen fehl. Die Masse wurde zunächst an der Wasserstrahlpumpe, der Ölpumpe und anschließend an der Quecksilberpumpe weiter behandelt. Dann wurde das Rohprodukt untersucht.

Es zeigte sich, daß jedesmal, dem Siedepunkt der Lösungsmittel entsprechend, mehr oder weniger Zersetzung eingetreten war. Das entstandene Rohprodukt bestand aus einem Gemisch von Palladiumchlorid- und Palladiumacetat-Komplex. Wir waren deshalb gezwungen bei Raumtemperatur zu bleiben, um die Zersetzung zu vermeiden, und als neues, besseres Lösungsmittel wurde Essigester gefunden.

Ansatz: 10.9 mMol (1.8 g) Silberacetat
5.5 mMol (1.0 g) Komplex A (1.2-Dimethyl)

Die Ausgangssubstanzen wurden hier in Essigester bei Raumtemperatur umgesetzt. Reaktionsdauer war 38 Tage. Die Aufarbeitung erfolgte wie im ersten Ansatz.

Ausbeute an Rohprodukt: 2.3 g (90%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 15) 100% Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-PdOAc)

Schmp. 115-117°

$C_{14}H_{24}Pd_2O_4$ (469) 4.761 mg Substanz: 2.150 mg H_2O, 6.308 mg CO_2, 2.082 mg Rückstand

Ber. C 35.85 H 5.16 Pd 45.36

Gef. C 36.16 H 5.05 Pd 43.73 (als Rückstand)

2. Aus Komplex C (2-Äthyl)

Ansatz: 11.4 mMol (1.9 g) Silberacetat
5.7 mMol (2.4 g) Komplex C (2-Äthyl)

Die Umsetzung erfolgte in Essigester bei Raumtemperatur und dauerte 8 Tage. Die Aufarbeitung verlief analog Versuch 1.a. Wir erhielten ein gelbes Öl.

Ausbeute an Rohprodukt: 2.5 g (94%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 17) 95% Bis-(2-äthyl-π-allyl-PdOAc)
5% Bis-(2-äthyl-π-allyl-PdCl)

$C_{14}H_{24}Pd_2O_4$ (469) Bis-(2-äthyl-π-allyl-palladiumacetat)

6.910 mg Substanz: 3.270 mg H_2O, 9.173 mg CO_2, 3.021 mg Rückstand

Ber. C 35.85 H 5.16 Pd 45.36

Gef. C 36.23 H 5.30 Pd 43.72 (als Rückstand)

3. Aus Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

Ansatz: 3.0 mMol (1.4 g) Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)
6.0 mMol (1.0 g) Silberacetat

Der Versuch verlief analog Versuch 1.a. Reaktionsdauer war 41 Tage. Wir erhielten ein gelbes Öl als Rohprodukt.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.28 g (86 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 16) 90% Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-PdOAc)
10% Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)

4. Aus Komplex C (2-n-Propyl)

Ansatz: 1.78 mMol (0.3 g) Silberacetat
0.89 mMol (0.4 g) Komplex C (2-n-Propyl)

Es entstand ein kristalliner Niederschlag.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.41 g (93 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 18) 100% Bis-(2-n-propyl-π-allyl-PdOAc)

$C_{16}H_{28}Pd_2O_4$ Zersetzungspunkt: 85°
(497.2) 8.254 mg Substanz: 4.180 mg H_2O, 11.685 mg CO_2, 3.165 mg Rückstand

Ber.	C	38.65	H	5.68	Pd	42.80
Gef.	C	38.64	H	5.67	Pd	38.35 (als Rückstand)

5. Aus Komplex C (2-Isopropyl)

Ansatz: 6.34 mMol (1.1 g) Silberacetat
2.88 mMol (1.3 g) Komplex C (2-Isopropyl)

Die Umsetzung erfolgte in Essigester bei Raumtemperatur und dauerte 7 Tage. Die Aufarbeitung verlief analog 1.a. Wir erhielten einen kristallinen Niederschlag.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.2 g (84 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 19) 100% Bis-(2-isopropyl-π-allyl-PdOAc)

$C_{16}H_{28}Pd_2O_4$ Zersetzungspunkt: 110°
(497.2) 6.010 mg Substanz: 3.040 mg H_2O, 8.538 mg CO_2, 2.247 mg Rückstand

Ber.	C	38.65	H	5.68	Pd	42.80
Gef.	C	38.77	H	5.66	Pd	37.39 (als Rückstand)

6. Aus Komplex A (1-n-propyl-2-methyl)

Ansatz: 9.0 mMol (1.5 g) Silberacetat
4.2 mMol (2.0 g) Komplex A (1-n-propyl-2-methyl)

Dieser Versuch verlief analog 1.a. Reaktionsdauer war 26 Tage. Wir erhielten ein Öl als Rohprodukt.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.7 g (78 %)

NMR-Analyse: 85% Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-PdOAc)
15% Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)

7. Aus Komplexgemisch A/C (1.2-Dimethyl/2-Äthyl)

Ansatz: 14.2 mMol (2.4 g) Silberacetat
7.1 mMol (3.0 g) Komplexgemisch (1.2-Dimethyl/2-Äthyl)

Die Durchführung erfolgte analog den anderen Versuchen. Es sollte untersucht werden, ob man Komplex A von Komplex C über die Acetat-Komplexe trennen kann, da Komplextyp C wesentlich rascher den entsprechenden Acetat-Komplex bildet als Typ A.

Ausbeute an Rohprodukt; 2.96 g (89 %)

NMR-Analyse: Beide Komplextypen waren als Acetat- und als Chlorid-Komplex vorhanden.

Der Trennungsversuch der beiden Komplextypen war also erfolglos.

8. Aus Komplexgemisch A/B (1.2-Dimethyl/1.1-Dimethyl)

Ansatz: 22.0 mMol (3.7 g) Silberacetat
9.0 mMol (4.5 g) Komplexgemisch (1.2-Dimethyl/1.1-Dimethyl)

Die allgemeine Arbeitsvorschrift der Palladiumacetat-Komplexbildung wurde angewendet. Wir erhielten ein Öl. Eine Trennung wurde dadurch unmöglich.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.27 g (73 %)

NMR-Analyse: Beide Komplextypen waren als Acetat- und als Chlorid-Komplex vorhanden.

D. Oxidation der π-Allyl-Komplexe

1. Komplex A (1.2-Dimethyl)

a. Ansatz: 4.3 mMol (1.8 g) Komplex A (1.2-Dimethyl)
8.6 mMol (1.9 g) Palladiumacetat

Ein 500-ccm-Dreihalskolben war mit einem Thermostaten, Tropftrichter und einer

kurzen Destillationsbrücke mit Intensivkühler ausgestattet. An die Destillationsbrücke wurden ein 300-ccm-Rundkolben, gefüllt mit 100 ccm einer Lösung von 30proz. Schwefelsäure und 1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, und eine Falle, gefüllt mit 50 ccm der gleichen Lösung, angeschlossen. Die Ausgangssubstanzen wurden zu 300 ccm 50proz. Essigsäure gegeben und unter heftigem Rühren auf 100^0 (Siedetemperatur der Reaktionslösung) erhitzt. Bei dieser Temperatur gingen die α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen sowie Wasser über. Um den Verlust der Reaktionslösung an Wasser auszugleichen, wurde aus dem Tropftrichter die gleiche Menge gleichmäßig zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurde solange destilliert, bis kein DNP-Hydrazon mehr ausfiel. Wenn die Reaktion zu Ende war, wurde die Reaktionslösung vom ausgefallenen Pd^0 abfiltriert, eingeengt und dann auf die Anwesenheit von π-Allyl-Komplex geprüft. Das DNP-Hydrazon wurde eine Stunde weitergerührt und dann abfiltriert. Es wurde mit mindestens 1 Liter Wasser nachgewaschen und dann im Exsiccator über Nacht getrocknet. Dieses Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Wenn es nicht möglich war, alle Isomeren anhand des NMR-Spektrums einwandfrei zu identifizieren, wurde das Rohprodukt fraktioniert kristallisiert und die Einzelfraktionen spektroskopiert.

Das α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon war schwerer löslich als die anderen Komponenten, konnte also durch einfaches Umkristallisieren zum größten Teil leicht von den anderen Komponenten getrennt werden. Diese wurden entweder durch weiteres Umkristallisieren oder durch säulenchromatographische Trennung isoliert und danach identifiziert.

Da die DNP-Hydrazone eines jeden Versuches isomer sind, unterscheidet sich die chemische Verschiebung ihrer Methylgruppen bzw. der Protonen nur wenig, so daß die Prozentausbeute nicht immer für die einzelnen Bestandteile, sondern nur für Gruppen ausgerechnet werden konnte. Über die qualitative und quantitative Bestimmung der DNP-Hydrazone siehe auch die entsprechenden Versuche.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	3.0 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.27 g	(56 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20 und 22) 63% α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
37% Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 7.0 mMol (3.0 g) Komplex A (1.2-Dimethyl)
14.0 mMol (3.2 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Hier wurde in gepufferter Lösung (3.5 g Natriumhydroxid in 250 ccm 50proz. Essigsäure bei pH 3) umgesetzt. Sonst verlief dieser Versuch analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	3.0 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.6 g	(44%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20 und 22) 67% α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
33% Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon

2. Komplexgemisch A/C (1.2-Dimethyl/2-Äthyl)

a. Ansatz: 4.27 mMol (1.8 g) Komplexgemisch (50 : 50)
8.54 mMol (2.0 g) Palladiumacetat

Dieser Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.3 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.63 g	(72%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20, 22 und 23) 34% α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
66% { Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon / α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 7.0 mMol (3.0 g) Komplexgemisch (50 : 50)
14.0 mMol (3.2 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Dieser Versuch verlief analog 1.b.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	3.0 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	2.6 g	(71%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20, 22 und 23) 36% α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
64% { Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon / α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon

3. Komplexgemisch A/B (1.2-Dimethyl/1.1-Dimethyl)

a. Ansatz: 0.45 mMol (0.19 g) Komplexgemisch A/B (65 : 35)
0.90 mMol (0.20 g) Palladiumacetat

Der Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.096 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.168 g	(71%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20, 21 und 22) 80% { α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon / β-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon

20% Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon

4. Komplex C (2-Äthyl)

Ansatz: 4.27 mMol (1.8 g) Komplex C (2-Äthyl)
8.54 mMol (1.9 g) Palladiumacetat

Der Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.31 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt;	1.9 g	(84 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 23) 100% α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon

Schmp. 160-162°

5. Aus Komplexgemisch A/B (1.2-Dimethyl/1.1-Dimethyl) (92 : 8)

Ansatz: 4.27 mMol (1.8 g) Komplexgemisch
8.54 mMol (2.0 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Der Versuch verlief analog dem Versuch 1.b.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.33 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.17 g	(52 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 20, 21 und 22) 60% α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
15% β-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon
25% Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon

6. Aus Komplex C (2-Äthyl)

Ansatz: 4.27 mMol (1.8 g) Komplex C (2-Äthyl)
8.54 mMol (2.0 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Der Versuch verlief analog Versuch 5.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.31 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.5 g	(68 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 23) 100% α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon

7. Aus Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

a. Ansatz: 10.67 mMol (2.4 g) Komplex A (1-Äthyl-2-methyl) und Komplex B (1.1.3-Trimethyl) 89 : 11

10.33 mMol (1.8 g) Palladiumchlorid

Die Oxidation der Komplexe aus der 2-Methylpenten-Reihe wurde durchgeführt wie diejenige der 2-Methylbuten-Reihe.

Die π-Allyl-Komplexe aus der Penten-Reihe sind stabiler als die der Buten-Reihe. Deshalb wurden längere Reaktionszeiten gewählt. Bei den meisten Versuchen fiel trotzdem nicht 100% Pd^0 aus, d.h. die Reaktion war nicht zu Ende geführt. Bei solchen Reaktionen fand man nach Versuchsende noch π-Allyl-Komplex in der Reaktionslösung. In einigen Versuchen war das Mol-Verhältnis Komplex zu Oxidationsmittel ungefähr 1 zu 1. Aus Gleichung 3 (Seite 44) ist zu sehen, daß das Mol-Verhältnis 1 : 2 sein muß, um eine normale Allyl-Oxidation zu erzielen. Dieses Verhältnis war bei früheren Versuchen dieses Arbeitskreises angewendet und wir wollten damalige Ergebnisse überprüfen.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.86 g (38%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.27 g (9%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 25) 53% {α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon / Mesityloxid-DNP-Hydrazon}

47% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 8.89 mMol (2.0 g) Komplex A

8.89 mMol (1.6 g) Palladiumchlorid

87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Der Versuch verlief analog 1.b.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.6 g (31%)

Ausbeute an Rohprodukt; 0.3 g (6%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 25) 74% {α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon / Mesityloxid-DNP-Hydrazon}

26% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

c. Ansatz: 3.44 mMol (1.6 g) Komplex A

6.90 mMol (1.6 g) Palladiumacetat

Die Umsetzung verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 1.35 g (92%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.8 g (42%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24) 63% α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon
37% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

d. Ansatz: 1.22 mMol (0.55 g) Komplex A
2.44 mMol (0.55 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Der Versuch wurde analog 1.b. durchgeführt.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.49 g (94%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.31 g (46%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24) 82% α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon
18% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

8. Aus Komplexgemisch A/B (1-Äthyl-2-methyl/1.1.3-Trimethyl)

a. Ansatz: 1.11 mMol (0.5 g) Komplexgemisch (79:21)
2.23 mMol (0.5 g) Palladiumacetat

Der Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.43 g (91%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.24 g (39%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 25) 69% { α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon / Mesityloxid-DNP-Hydrazon
31% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 2.22 mMol (1.0 g) Komplexgemisch (70% A / 30% B)
4.44 mMol (1.0 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Die Umsetzung verlief analog 1.b.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 0.95 g (100%)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.43 g (35%)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 25) 84% { α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon / Mesityloxid-DNP-Hydrazon
16% Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon

9. Aus Komplexgemisch A/C (1-Äthyl-2-methyl/2-n-Propyl)

a. Ansatz: 3.44 mMol (1.55 g) Komplexgemisch (70 : 30)
6.88 mMol (1.54 g) Palladiumacetat

Der Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	1.34 g	(92 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.2 g	(63 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 26) 52 % α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon

48 % { Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon
α-n-Propylacrolein-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 2.22 mMol (1.0 g) Komplexgemisch (50 % A / 50 % C)
4.44 mMol (1.0 g) Palladiumacetat
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Die Umsetzung verlief analog 1.b.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.91 g	(96 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.8 g	(65 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 24 und 26) 38 % α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon

62 % { Isopropenyläthylketon-DNP-Hydrazon
α-n-Propylacrolein-DNP-Hydrazon

10. Aus Komplex C (2-n-Propyl)

Ansatz: 1.22 mMol (0.55 g) Komplex C (2-n-Propyl)
2.45 mMol (0.55 g) Palladiumacetat

Der Versuch verlief analog 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.45 g	(86 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.54 g	(79 %)

NMR-Analyse: (vgl. Abb. 26) 100 % α-n-Propylacrolein-DNP-Hydrazon

Schmp. 187-189°

E. Komplexoxidation bzw. Komplexzersetzung von $Pd(OAc)_2$-Allyl-Komplexen

1. Aus verschiedenen Komplexarten

Die folgenden $Pd(OAc)_2$-Komplexarten wurden in 50proz. Essigsäure bei 80° maximal 2 Stunden entweder mit Palladiumacetat oxidiert oder einfach zersetzt. Alle Palladium-

acetat-Komplexarten waren bei diesen Reaktionsbedingungen zersetzlich. Es wurde auf Carbonylverbindungen geprüft. In der DNP-Hydrazinlösung fiel bei allen Versuchen kein DNP-Hydrazon aus, d.h. aus $Pd(OAc)_2$-Komplexen entstehen keine Carbonylverbindungen, weder durch Oxidation, noch durch thermische Zersetzung.

Folgende Komplexarten wurden umgesetzt:

Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1.1-dimethyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(2-äthyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(1.1.3-trimethyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(2-n-propyl-π-allyl-palladiumacetat)

Bis-(2-isopropyl-π-allyl-palladiumacetat)

F. "Durchreaktion 2. Art"

1. Aus 2-Methylbuten-(1)

a. Ansatz: 11.2 mMol (0.78 g) 2-Methylbuten-(1)
22.3 mMol (4.0 g) Palladiumchlorid

Alle "Durchreaktionen 2. Art" wurden entsprechend den Komplexoxidationen durchgeführt. Nur setzte man hier das Olefin direkt mit der Pd(II)-Verbindung um. Es wurde bei Raumtemperatur oder bei 100^0 gearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (DNP-Hydrazon) gefällt. Die NMR-Spektren sind im allgemeinen viel komplizierter als die der Produktgemische aus den Komplexoxidationen.

In diesem Versuch wurde bei Zimmertemperatur umgesetzt. Statt zu destillieren wurde mit strömendem Stickstoff die Carbonylverbindungen übergetrieben. Erst nachdem keine DNP-Hydrazon-Bildung mehr zu beobachten war, wurde die Vorlage gewechselt und destilliert. Es war festzustellen, daß die Hauptmenge an β-MCA erst bei der Destillation entstanden ist.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	1.2 g	(50%)
Ausbeute an Rohprodukt;	0.3 g	(10%)

NMR-Analyse: 34% α-MCA-DNP-Hydrazon
8% β-MCA-DNP-Hydrazon
58% { α-ÄA-DNP-Hydrazon
IPMK-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(1)

44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat

89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Dieser Versuch verlief analog Versuch 1.a.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.1 g	(44%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.8 g	(14%)

NMR-Analyse: 45% {α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon}

55% {α-ÄA-DNP-Hydrazon / IPMK-DNP-Hydrazon}

c. Ansatz: 22.4 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(1)

22.4 mMol (4.0 g) Palladiumchlorid

Reaktionstemperatur 100^0

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.9 g	(62%)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.3 g	(22%)

NMR-Analyse: 54% {α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon}

46% {α-ÄA-DNP-Hydrazon / IPMK-DNP-Hydrazon}

Ein zweiter Versuch in gepufferter Lösung ergab:

60% {α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon}

40% {α-ÄA-DNP-Hydrazon / IPMK-DNP-Hydrazon}

d. Ansatz: 44.6 mMol (3.1 g) 2-Methylbuten-(1)

44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat

89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Dieser Versuch verlief analog Versuch 1.c. Verhältnis Olefin/Pd(II) 1 : 1.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	4.73 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.22 g	(5%)

NMR-Analyse: 100% β-MCA-DNP-Hydrazon

e. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(1)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Der Versuch verlief analog 1.c.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	4.72 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.9 g	(15 %)

NMR-Analyse: 63% α-MCA-DNP-Hydrazon
37% { α-ÄA-DNP-Hydrazon / IPMK-DNP-Hydrazon }

f. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(1)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Durchführung analog 1.c., aber in gepufferter Lösung.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	4.73 g	(100 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.18 g	(3 %)

NMR-Analyse: 63% { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon }
37% { α-ÄA-DNP-Hydrazon / IPMK-DNP-Hydrazon }

2. Aus 2-Methylbuten-(2)

a. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(2)
44.6 mMol (7.9 g) Palladiumchlorid

Durchführung gemäß der allgemeinen Vorschrift bei 100^0.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	3.12 g	(66 %)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.88 g	(15 %)

NMR-Analyse: 60% { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon }
40% IPMK-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(2)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid

Reaktionstemperatur 100^0. Das Verhältnis Olefin/Pd (II) war 1 : 1.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 2.35 g (100 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.17 g (6 %)

NMR-Analyse: 85 % { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon

15 % IPMK-DNP-Hydrazon

c. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(2)

44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat

89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Allgemeine Durchführung bei 100^0.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 4.75 g (100 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 1.2 g (20 %)

NMR-Analyse: 53 % { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon

47 % IPMK-DNP-Hydrazon

d. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(2)

44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat

89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Durchführung in gepufferter Lösung bei 100^0.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 4.73 g (100 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.39 g (7 %)

NMR-Analyse: 80 % { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon

20 % IPMK-DNP-Hydrazon

e. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 2-Methylbuten-(2)

44.6 mMol (7.9 g) Palladiumchlorid

89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Durchführung in gepufferter Lösung bei 100^0.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 3.9 g (82 %)

Ausbeute an Rohprodukt: 0.33 g (6 %)

NMR-Analyse: 85 % { α-MCA-DNP-Hydrazon / β-MCA-DNP-Hydrazon

15 % IPMK-DNP-Hydrazon

3. Aus 3-Methylbuten-(1)

a. Ansatz: 22.3 mMol (1.6 g) 3-Methylbuten-(1)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Allgemeine Durchführung bei 100°

Menge an ausgefallenem Pd^0:	4.72 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.25 g	(4%)

NMR-Analyse: 100% Methylisopropylketon-DNP-Hydrazon
Schmp. 120-122°

b. Ansatz: 32.9 mMol (2.3 g) 3-Methylbuten-(1)
65.8 mMol (14.7 g) Palladiumacetat
131.6 mMol (7.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Umsetzung in gepufferter Lösung bei 100°.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	7.0 g	(100%)
Ausbeute an Rohprodukt:	1.2 g	(14%)

NMR-Analyse: 100% Methylisopropylketon-DNP-Hydrazon

4. Aus 2-Methylpenten-(1)

a. Ansatz: 11.2 mMol (0.9 g) 2-Methylpenten-(1)
22.4 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.8 mMol (2.6 g) Natriumchlorid

Die Umsetzung der 2-Methylpentene mit Pd(II)-Verbindungen entsprachen der Methode, die schon bei den 2-Methylbutenen besprochen wurde. Die Reaktion dauerte länger, da diese Komplexe stabiler gegenüber nucleophilem Angriff im Vergleich zu den Komplexen der Buten-Reihe sind. Reaktionsdauer war 5 Stunden bei 100°.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	0.57 g	(24%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.48 g	(15%)

NMR-Analyse: 52% { α-M-β-ÄA-DNP-Hydrazon / MO-DNP-Hydrazon
48% { α-n-PA-DNP-Hydrazon / IPÄK-DNP-Hydrazon

b. Ansatz 11.2 mMol (0.9 g) 2-Methylpenten-(1)
22.4 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.8 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Durchführung in gepufferter Lösung.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 1.3 g (55 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.17 g (6 %)

NMR-Analyse: 56% {α-M-β-ÄA-DNP-Hydrazon, MO-DNP-Hydrazon}
44% {α-n-PA-DNP-Hydrazon, IPÄK-DNP-Hydrazon}

5. Aus 2-Methylpenten-(2)

a. Ansatz: 22.3 mMol (1.9 g) 2-Methylpenten-(2)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid

Allgemeine Durchführung

Menge an ausgefallenem Pd^0: 4.46 g (94 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.95 %)

NMR-Analyse: 80% {α-M-β-ÄA-DNP-Hydrazon, MO-DNP-Hydrazon}
20% IPÄK-DNP-Hydrazon

b. Ansatz: 22.3 mMol (1.9 g) 2-Methylpenten-(2)
44.6 mMol (10.0 g) Palladiumacetat
89.2 mMol (5.2 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Durchführung in gepufferter Lösung.

Menge an ausgefallenem Pd^0: 4.35 g (100 %)
Ausbeute an Rohprodukt: 0.5 g (8 %)

NMR-Analyse: 70% MO-DNP-Hydrazon
30% {α-M-β-ÄA-DNP-Hydrazon, IPÄK-DNP-Hydrazon}

c. Ansatz: 22.3 mMol (1.9 g) 2-Methylpenten-(2)
22.3 mMol (5.0 g) Palladiumacetat
44.6 mMol (2.6 g) Natriumchlorid
87.5 mMol (3.5 g) Natriumhydroxid

Allgemeine Umsetzung in gepufferter Lösung. Verhältnis Olefin/Pd(II) war 1 : 1.

Menge an ausgefallenem Pd^0:	2.18 g	(92%)
Ausbeute an Rohprodukt:	0.22 g	(8%)

NMR-Analyse: 80% {α-M-β-ÄA-DNP-Hydrazon / MO-DNP-Hydrazon}
20% IPÄK-DNP-Hydrazon

G. ^{1}H-NMR-Spektren

Alle ^{1}H-NMR-Spektren wurden an einem Varian A-60 Gerät gemessen. Die π-Allyl-Komplexe wurden in Deuterochloroform bei 40° in gesättigtem Zustand eingesetzt. Abbildungen 1-14 geben die Spektren der π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe wieder zum Teil in einheitlichem Zustand, zum Teil als Gemisch, die Abbildungen 15-19 die Spektren der reinen π-Allyl-palladiumacetat-Komplexe.

Die NMR-Spektren 20-27 sind von den reinen DNP-Hydrazonen der α,β-ungesättigten Oxidationsprodukte der Allylkomplexe aufgenommen. Sie wurden in Pentadeutero-pyridin (d_5-Pyridin) bei 100° in gesättigtem Zustand gemessen.

Abbildung	Substanzname	Komplexart
1	70% Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-PdCl) 30% Bis-(2-n-butyl-π-allyl-PdCl)	A C
2	100% Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)	A
3	100% Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-PdCl)	A
4	30% Bis-(1.1-dimethyl-π-allyl-PdCl) 70% Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-PdCl)	B A
5	29% Bis-(1.1.3-trimethyl-π-allyl-PdCl) 71% Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)	B A
6	34% Bis-(1.1-dimethyl-3-äthyl-π-allyl-PdCl) 66% Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)	B A
7	31% Bis-(1.1.2-trimethyl-π-allyl-PdCl) 69% Bis-(2-isopropyl-π-allyl-PdCl)	B C
8	100% Bis-(2-äthyl-π-allyl-PdCl)	C
9	100% Bis-(2-n-propyl-π-allyl-PdCl)	C
10	30% Bis-(2-n-butyl-π-allyl-PdCl) 70% Bis-(1-n-propyl-2-methyl-π-allyl-PdCl)	C A
11	100% Bis-(2-isopropyl-π-allyl-PdCl)	C
12	100% Bis-(1-methyl-π-allyl-PdCl)	
13	100% Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl)	
14	78% syn-Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl) 22% trans-Bis-(1.3-dimethyl-π-allyl-PdCl)	
15	100% Bis-(1.2-dimethyl-π-allyl-PdOAc)	
16	100% Bis-(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-PdOAc)	
17	100% Bis-(2-äthyl-π-allyl-PdOAc)	
18	100% Bis-(2-n-propyl-π-allyl-PdOAc)	
19	100% Bis-(2-isopropyl-π-allyl-PdOAc)	
20	α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon	
21	β-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon	
22	Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon	
23	α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon	
24	α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon	
25	Mesityloxid-DNP-Hydrazon	
26	α-n-Propylacrolein-DNP-Hydrazon	
27	Methylisopropylketon-DNP-Hydrazon	

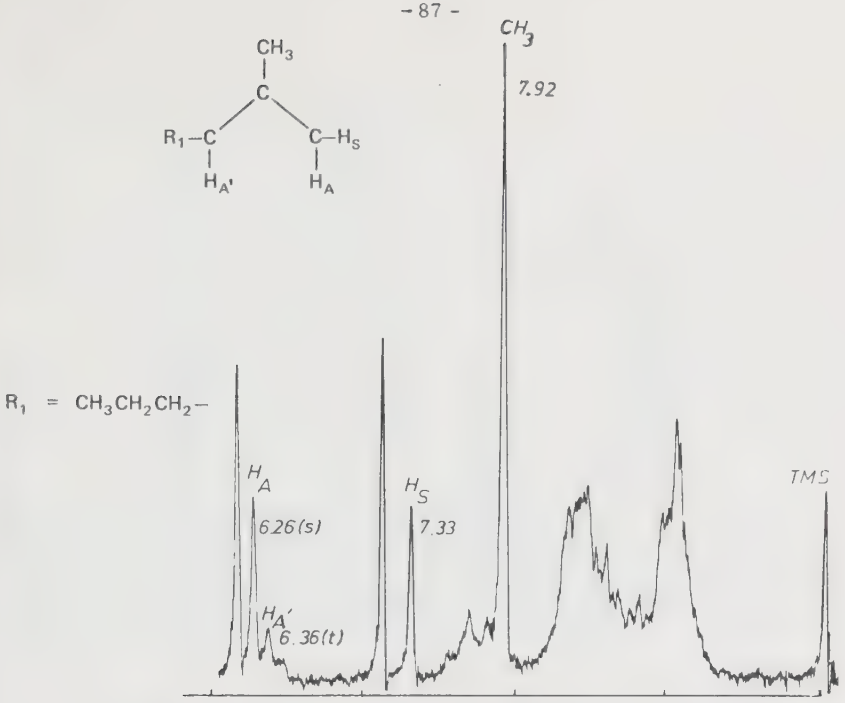


Abb. 1 Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl) und Komplex C (2-n-Butyl)

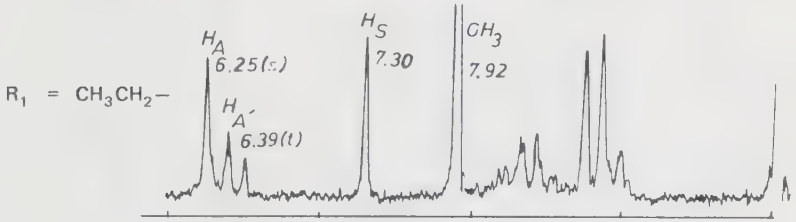


Abb. 2 Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

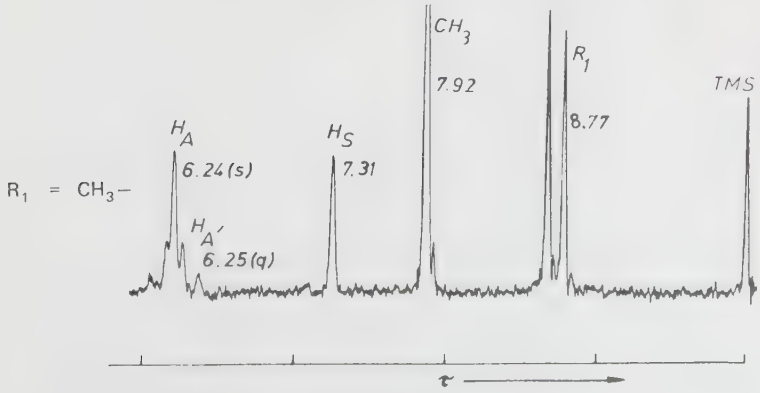


Abb. 3 Komplex A (1,2-Dimethyl)

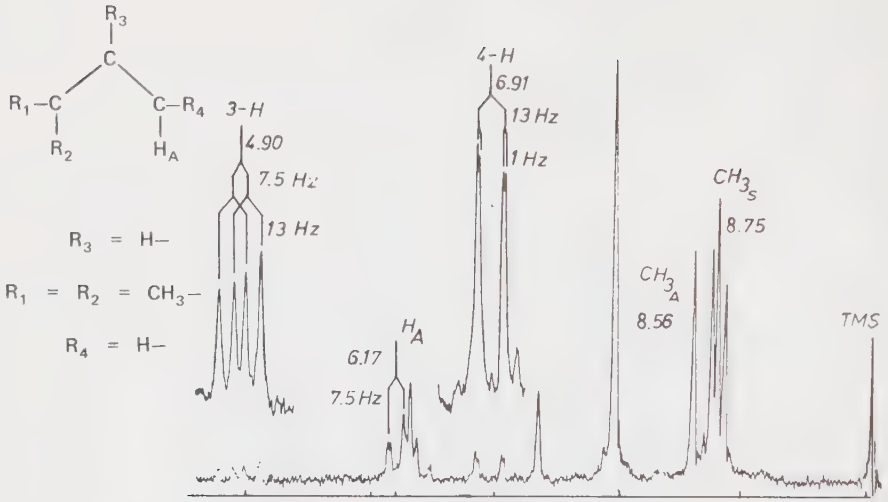


Abb. 4 Komplex B (1,1-Dimethyl) und Komplex A (1,2-Dimethyl)

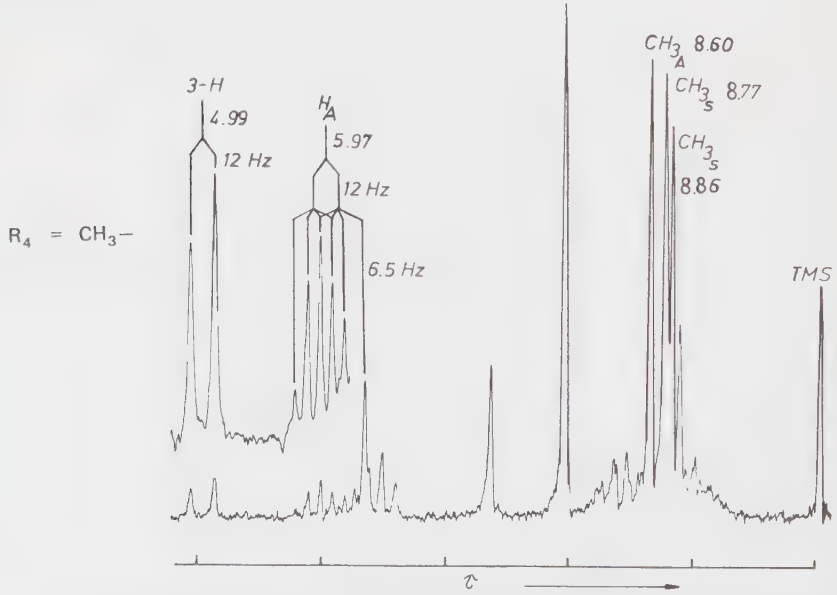


Abb. 5 Komplex B (1,1,3-Trimethyl) und Komplex A (1-Äthyl-2-methyl)

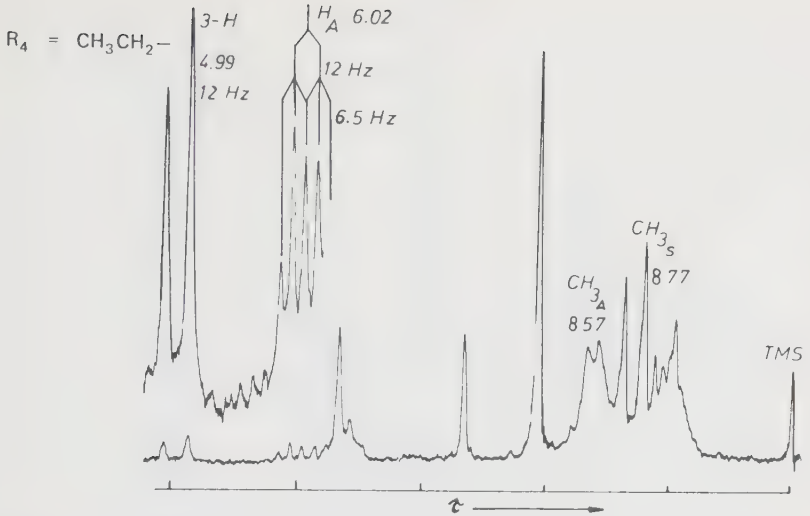


Abb. 6 Komplex B (1,1-Dimethyl-3-äthyl) und Komplex A (1-n-Propyl-2-methyl)

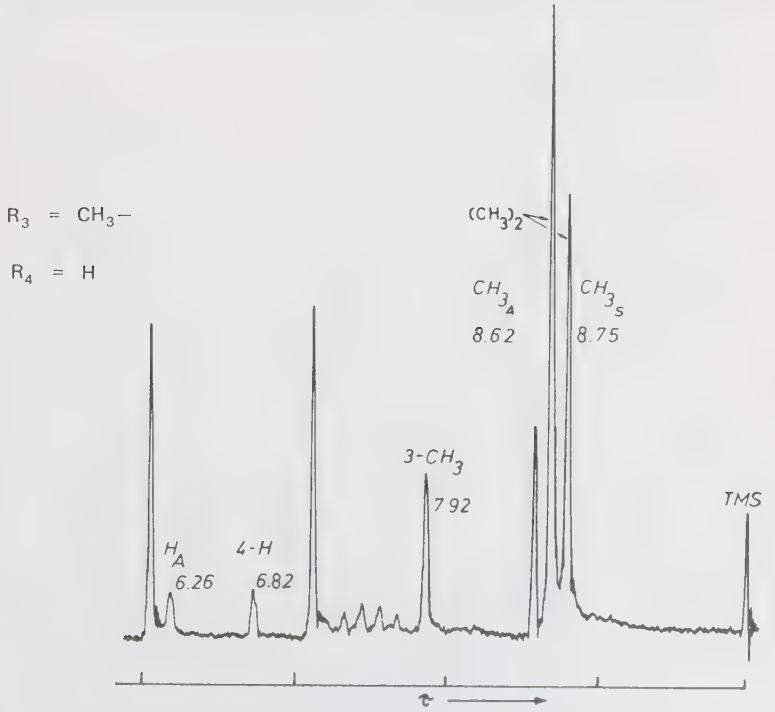


Abb. 7 Komplex B (1,1,2-Trimethyl) und Komplex C (2-Isopropyl)

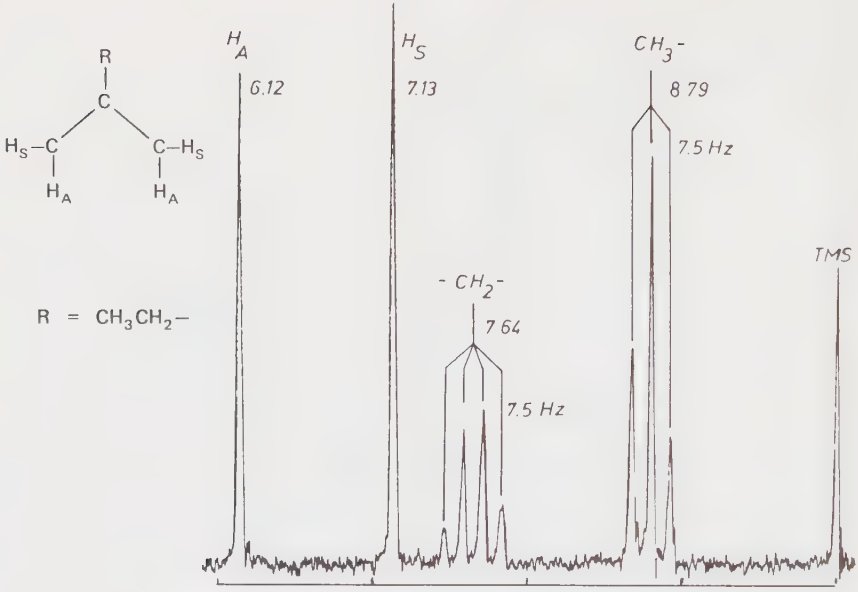


Abb. 8 Komplex C (2-Äthyl)

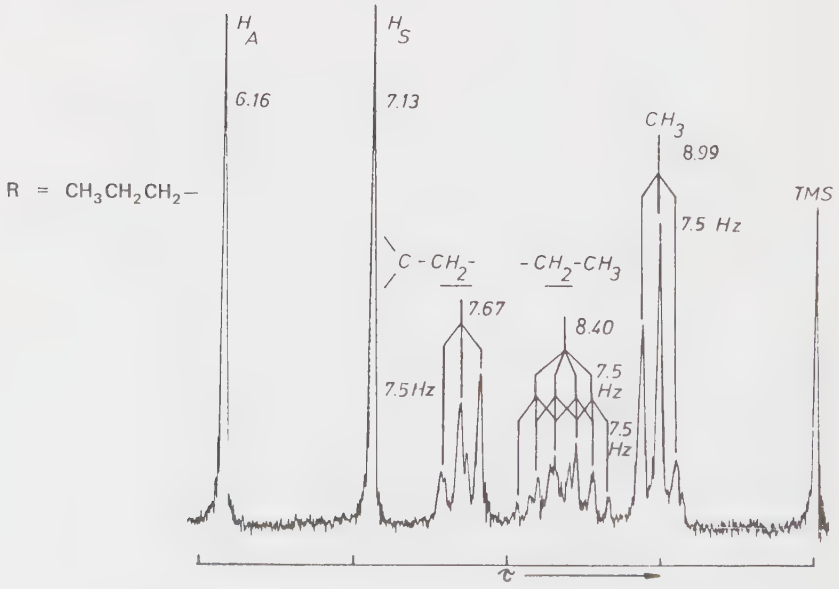


Abb. 9 Komplex C (2-n-Propyl)

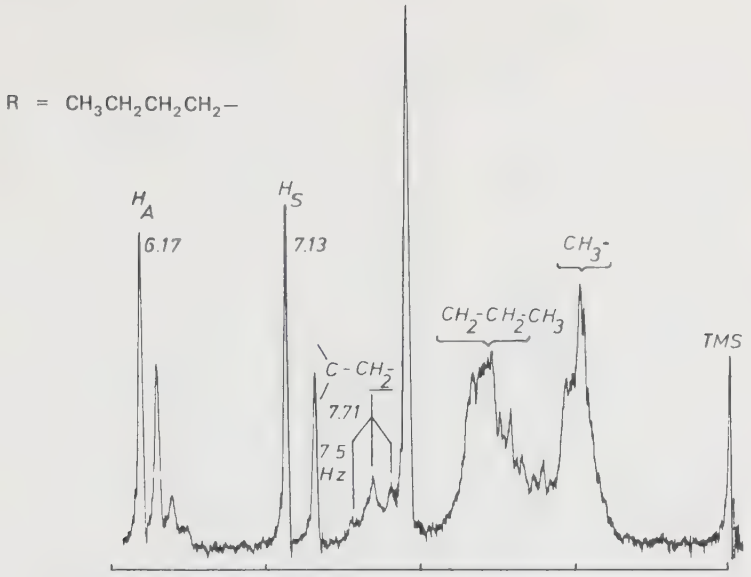


Abb. 10 Komplex C (2-n-Butyl) und Komplex A (1-n-propyl-2-methyl)

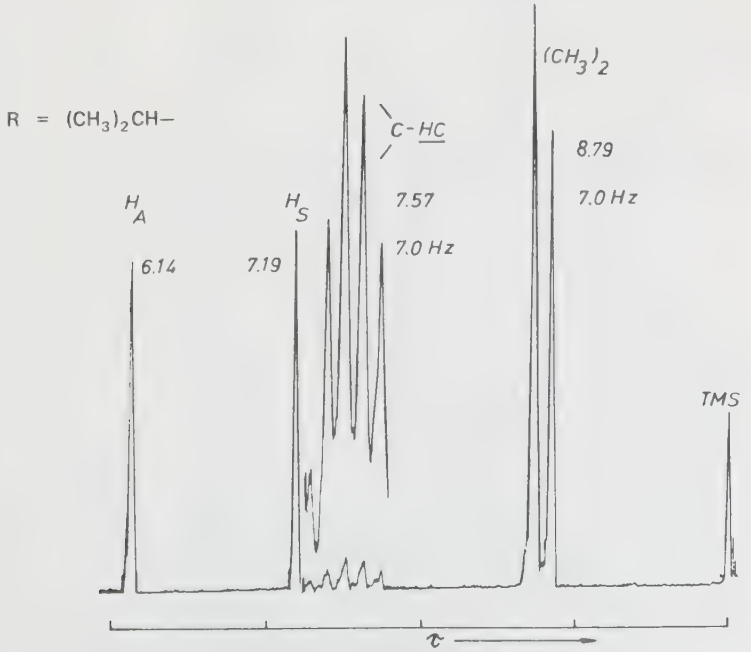


Abb. 11 Komplex C (2-Isopropyl)

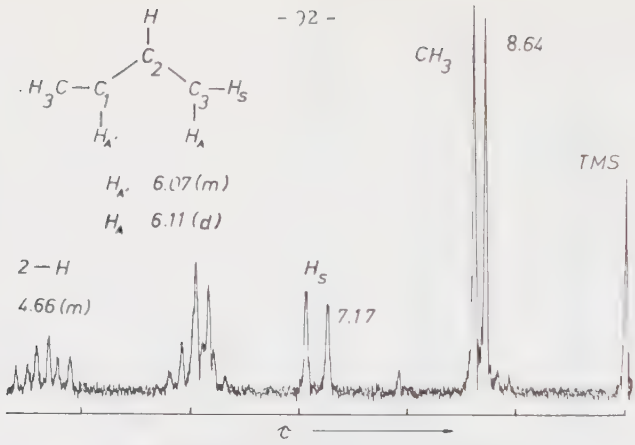


Abb. 12 Bis(1-methyl-π-allyl-PdCl)

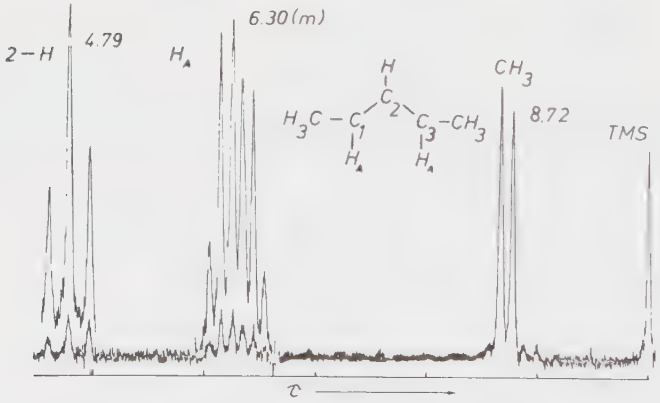


Abb. 13 syn-Bis-(1,3-dimethyl-π-allyl-PdCl)

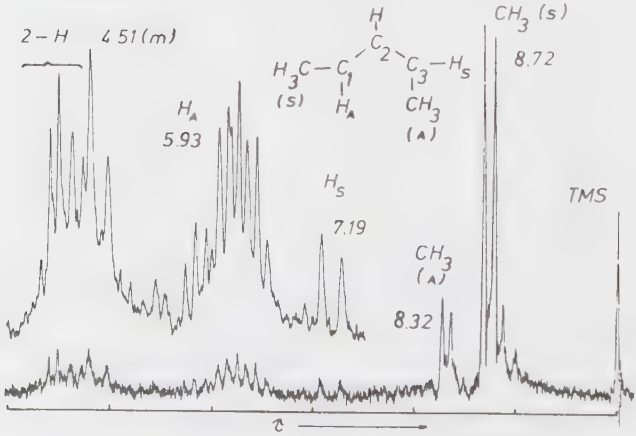


Abb. 14 syn- und anti-Bis(1,3-dimethyl-π-allyl-PdCl)

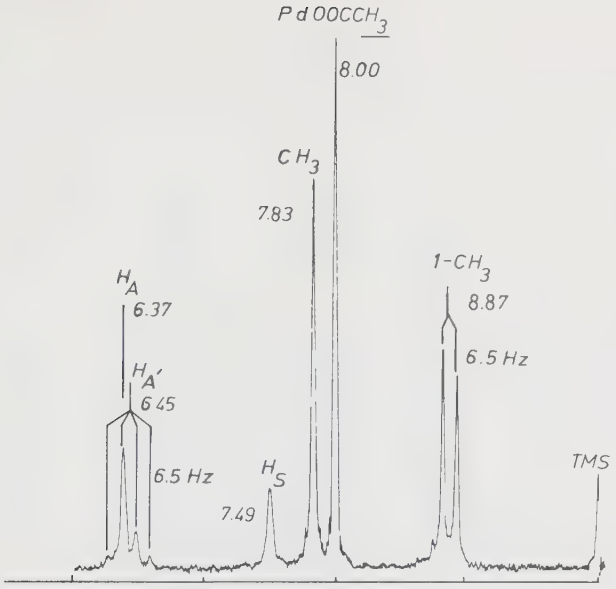


Abb. 15 Komplex A (1,2-Dimethyl)

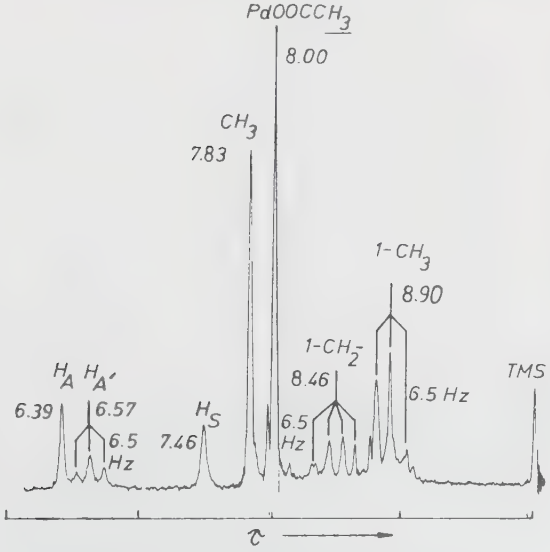


Abb. 16 Komplex A (Äthyl-2-methyl)

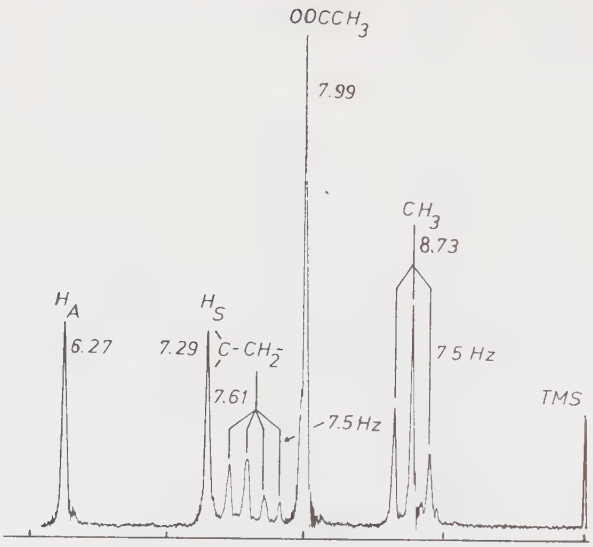


Abb. 17 Komplex C (2-Äthyl)

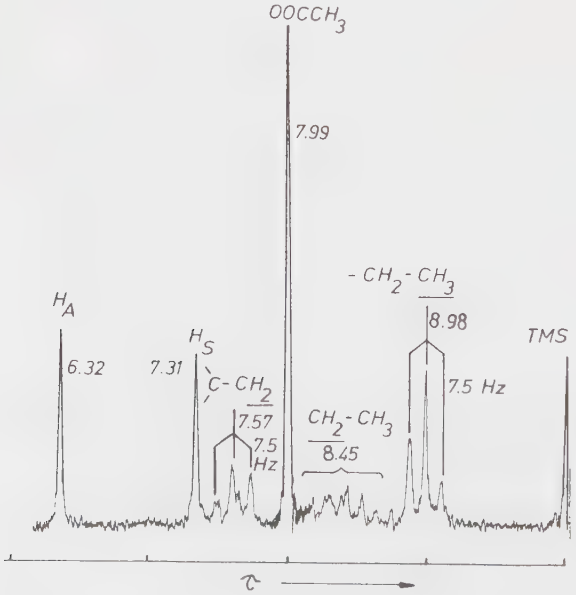


Abb. 18 Komplex C (2-n-Propyl)

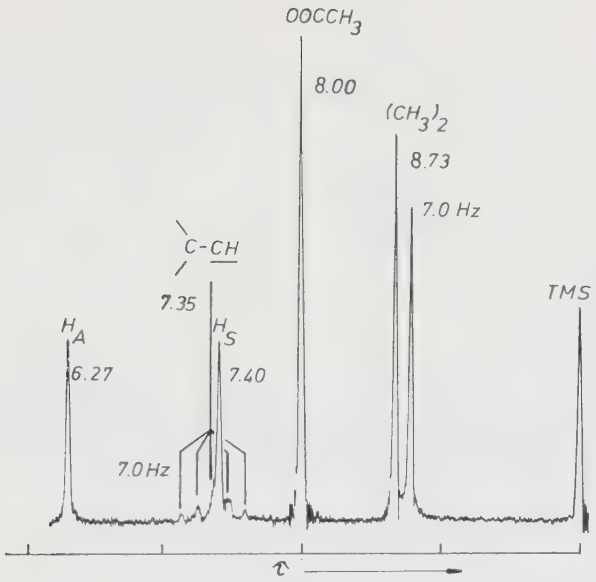


Abb. 19 Komplex C (2-Isopropyl)

2,4-Dinitrophenylhydrazone

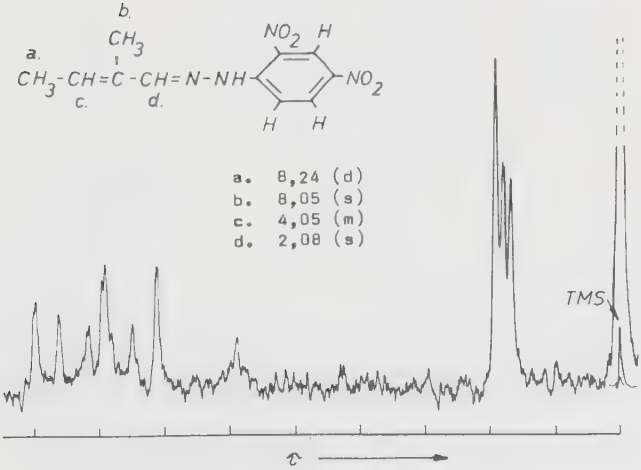


Abb. 20 α-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon

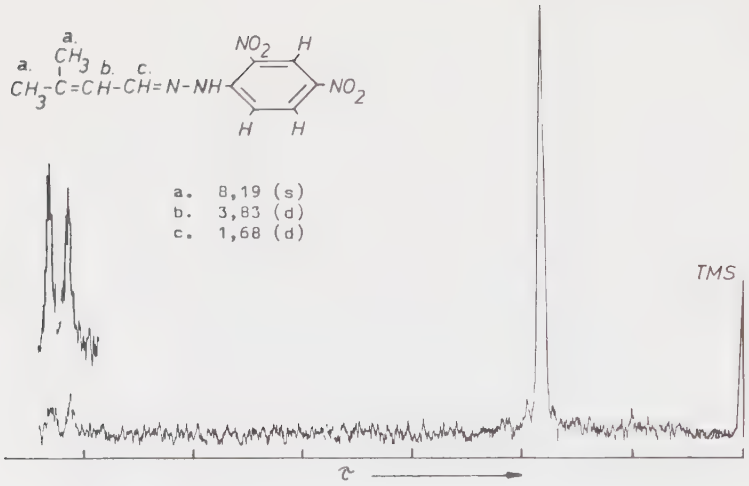


Abb. 21 β-Methylcrotonaldehyd-DNP-Hydrazon

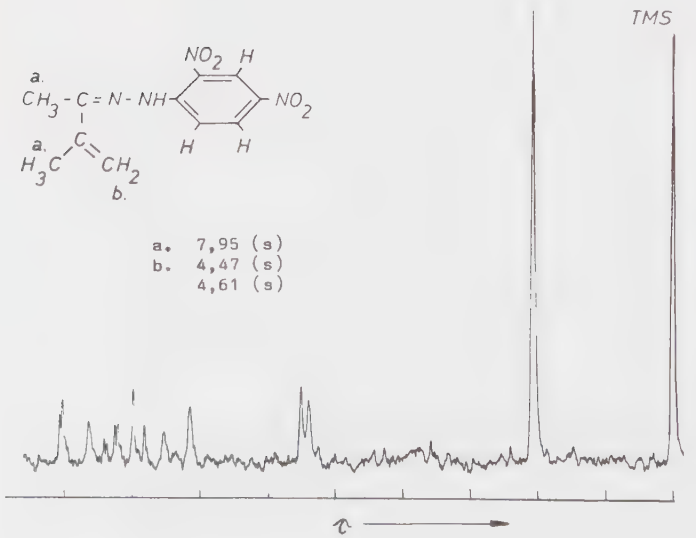


Abb. 22 Isopropenylmethylketon-DNP-Hydrazon

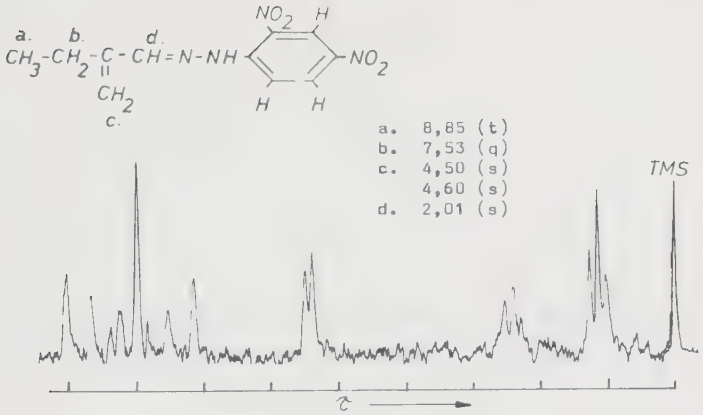


Abb. 23 α-Äthylacrolein-DNP-Hydrazon

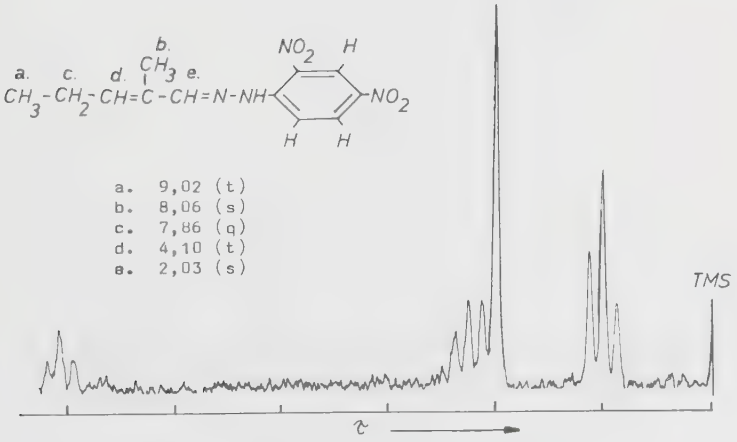


Abb. 24 α-Methyl-β-äthylacrolein-DNP-Hydrazon

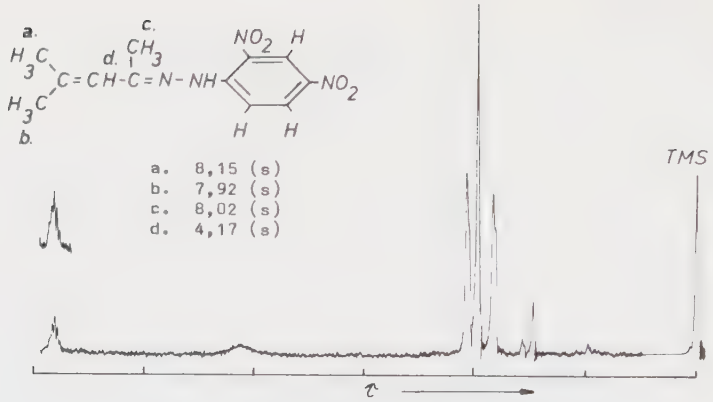


Abb. 25 Mesityloxid-DNP-Hydrazon

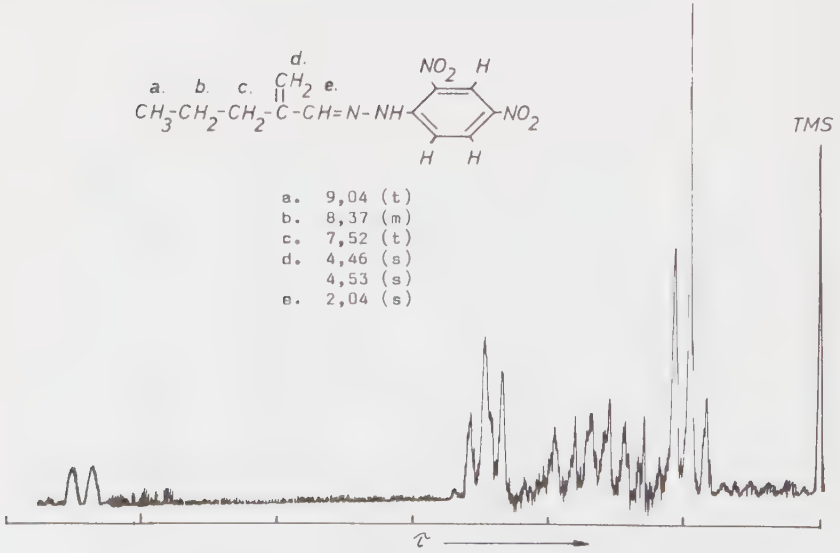


Abb. 26 α-n-Propylacrolein-DNP-Hydrazon

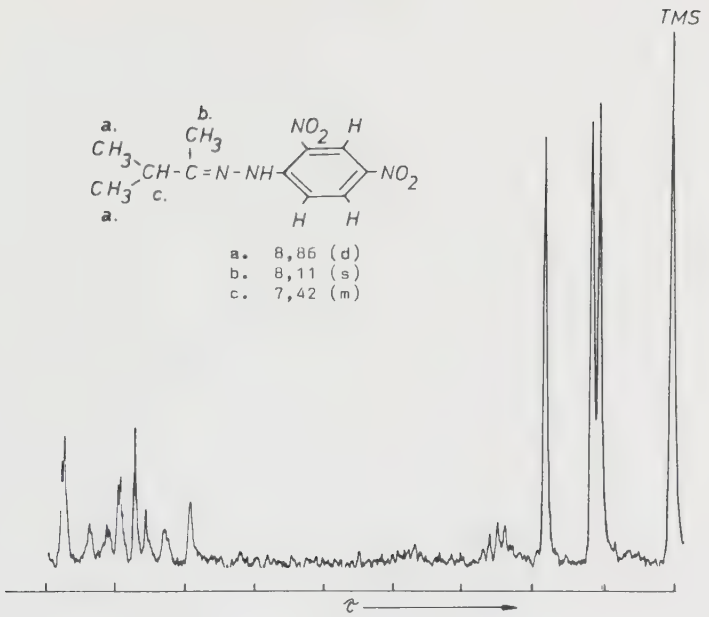


Abb. 27 Methylisopropylketon-DNP-Hydrazon

LITERATURVERZEICHNIS

1) W.C. Zeise, Pogg.Ann. 9, 632 (1827)

2) M.J.S. Dewar, Bull.Soc.Chim.France, 18 C71 (1951)

3) J. Chatt und L.A. Duncanson, J.Chem.Soc. (London) 1953, 2339

4) M.A. Bennett, Chem.Rev. 62, 611 (1962)

5) F.R. Hartley, Chem.Rev. 69, 799 (1969)

6) F. Conti, G. Pregaglia und R. Ugo, Minneapolis Meeting of the American Chemical Society, April 13-18, 1969

7) F.C. Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 16, 265 (1894)

8) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Ruttinger und H. Kojer, Angew.Chem. 71, 176 (1959)

9) R. Jira, J. Sedlmeier und J. Smidt, Liebigs Ann.Chem. 693, 99 (1966)

10) H. Christ, Dissertation, Universität München, 1963

11) H.C. Volger, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 86, 677 (1967)

12) W. Kitching, Zvi Rappoport, S. Winstein und W.G. Young, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2054 (1966)

13) R. Hüttel und M. Bechter, Angew.Chem. 71, 456 (1959)

14) R. Hüttel, H. Dietl und H. Christ, Chem.Ber. 97, 2037 (1964)

15) F. Asinger, B. Fell und R. Janssen, Chem.Abst. 88, 445 (1955)

16) R. Cramer, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2272 (1966)

17) N.R. Davies, Nature 201, 490 (1964)

18) J.F. Harrold und A.J. Chalk, Nature 201, 280 (1964)

19) W.W. Pritchard, U.S.Pat. 2 600 571 (June 1952)

20) J. Smidt und W. Hafner, Angew.Chem. 71, 284 (1995)

21) R. Hüttel und J. Kratzer, Angew.Chem. 71, 456 (1959)

22) W.T. Dent, R. Long und A.J. Wilkinson, J.Chem.Soc. 1585 (1964)

23) M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai und Y. Ishii, Chem.Comm. 1969, 396

24) R. Hüttel, J. Kratzer und M. Bechter, Chem.Ber. 94, 766 (1961)

25) A.D. Ketley und J. Braatz, Chem.Comm. 1968, 169

26) R.G. Schultz, U.S.Pat. 3 446 825 (April 1966)

27) H.C. Volger, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 88, 225 (1969)

28) C. König, Dissertation, Universität München, 1969

29) G.R. Davies, R.H.B. Mais, S. O Brian und P.G. Owston, Chem.Comm. 1967, 1151

30) A.E. Smith, Acta Crystallogr. 18, 331 (1965)

31) R. Hüttel und H. Christ, Chem.Ber. 97, 1439 (1964)

32) R. Hüttel und H. Christ, Chem.Ber. 96, 3101 (1963)

33) J. Tsuji, J. Kiji und M. Morikawa, Tetrahedr.Lett. 1963, 1811

34) J. Tsuji, H. Takahashi und M. Morikawa, Tetrahedr.Lett. 1965, 4387

35) A.N. Vesmeyanov, A.Z. Rubezhov, L.A. Leites und S.P. Gobin, J.Organomet.Chem. 12, 187 (1968)

36) M.B. Sparke, L. Turner und A.J.M. Wenham, J. Catalysis 4, 332 (1965)

37) I.I. Moiseev und A.A. Grigor ev, Z. Organ.Khim. 4, 354 (1968)

38) V. Gostunskaya, U.S. Petrova, A.I. Leonova, V.A. Abubaker und B.A. Kazanskaya, Chem.Abst. 67, 21276 (1967)

39) I.V. Gostunskaya und B.A. Kazanskii, Vestn.Mosk.Univ.Ser. II, 23 (1), 105 (1968)

40) V. Gostunskaya, B.A. Kazanskii und V.A. Abubaker, Vestn.Mosk.Uni.Ser. II, 23 (2), 148 (1968)

41) C.W. Alexander, W.R. Jackson und R. Spatt, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4990 (1970)

42) S.D. Robinson und B.L. Shaw, J.Chem.Soc. 1963, 4806

43) H. Schmid, Dissertation, Universität München, 1967

44) B.L. Shaw und G. Shaw, J.Chem.Soc. A 1971, 3533

45) K. Herzog, Diplomarbeit, Universität München, 1965

46) M.R. Churchill und R. Mason, Nature 204, 777 (1964)

47) S.D. Robinson und B.L. Shaw, J.Organomet. Chem. 3, 367 (1965)

48) J. Powell, J.Chem.Soc. A 1971, 2233

49) T. Jack und J. Powell, J.Organomet.Chem. 27, 133 (1971)

50) J.W. Faller, M.J. Incorvia und M.E. Thomsen, J.Amer.Chem.Soc. 91, 518 (1969)

51) J.W. Faller und M.E. Thomsen, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6871 (1969)

52) J.K. Becconsall, B.E. Job und S. O'Brien, J.Chem.Soc. A 1967, 423

53) P.W.N.M. Van Leevwen, K. Vrieze und A.P. Praat, J.Organomet.Chem. 20, 219 (1969)

54) P.W.N.M. Van Leevwen, A.P.Praat und M. Van Diepen, J.Organomet.Chem. C-31, 483 (1970)

55) P.W.N.M. Van Leevwen und A.P. Praat, J. Organomet.Chem. 21, 501 (1970)

56) P.W.N.M. Van Leevwen und A.P. Praat, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 89, 321 (1970)

57) R. Hüttel, H. Christ und K. Herzog, Chem.Ber. 97, 2710 (1964)

58) H. Dietl, Dissertation, Universität München, 1965

59) F.A. Stephenson, J.Chem.Soc. 1965, 3636

60) F.R. Hartley, Organomet.Chem.Rev. A 6, 119 (1970)

Lebenslauf

Am 2. Dezember 1936 wurde ich in Des Moines, Iowa, geboren. Meine Eltern sind der Diplom-Kaufmann Frank McNiff und seine Ehefrau Gladys, geb. Larson. Die Volksschule besuchte ich in Des Moines und West Des Moines von 1943 bis 1949. Von September 1949 bis Juni 1955 war ich Schüler der Valley High School in West Des Moines, wo ich im Juni 1955 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich an der Universität von Iowa in Iowa City das Studium der Chemie. Nach einer mehrjährigen Unterbrechung des Studiums durch Militärdienst, setzte ich im Sommersemester 1964 das Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München fort. Die Diplomvorprüfung für Studierende der Chemie legte ich im Juli 1967, die Diplomhauptprüfung im Oktober 1969 ab. Seit Dezember 1969 arbeitete ich unter der Leitung von Prof. Dr. R. Hüttel im Institut für Organische Chemie der Universität München an der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation